

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-052618

(43)Date of publication of application : 24.02.1998

(51)Int.Cl.

B01D 46/00  
 B01D 39/20  
 B01D 46/42  
 C04B 35/565  
 C04B 35/584  
 C04B 35/64  
 F01N 3/02  
 F01N 3/02

(21)Application number : 08-170958

(71)Applicant : DENKI KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 01.07.1996

(72)Inventor : OGAWA MITSUSHIGE  
IMAMURA YASUO

(30)Priority

Priority number : 07213537

Priority date : 22.08.1995

Priority country : JP

08 12145

26.01.1996

JP

08139860

03.06.1996

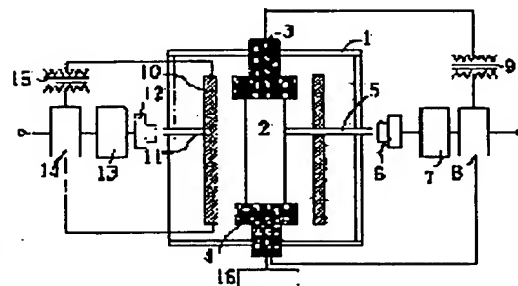
JP

(54) HONEYCOMB STRUCTURE, ITS MANUFACTURE AND APPLICATION, AND HEATING DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a honeycomb structure with high collecting effects on a fine combustible particle, especially to provide a diesel particulate filter.

SOLUTION: This honeycomb structure has the surface roughness of a cell wall surface of 30 $\mu$ m or more in terms of 10-point mean roughness (Rz). The diesel particulate filter is constituted of this honeycomb structure. In addition, the heating device comprises a pair of electrodes 3, 4 for energizing a material to be treated 2 and a side heater 10 for heating the material externally on the lateral faces of the paired electrodes 3, 4, arranged in a thermally treating chamber. The paired electrodes 3, 4 and the side heater 10 are connected to their own power supply control devices, respectively.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

17.01.2006

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2006-02971

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 16.02.2006

[Date of extinction of right]

## • NOTICES •

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

[Claim 13] 20 - 80 % of the weight of silicon carbide powder and the remainder substantially Silicon nitride powder. [ a honeycomb configuration Plastic solid ] It consists of oxidation silicon powder and a carbonaceous material, and, moreover, the rate receives [ the mean particle diameter of oxidation silicon powder ] the silicon nitride powder 100 weight section by 1 micrometer or less. 5 - 30 weight section.

## CLAIMS

## [Claim(a)]

[Claim 1] The honeycomb structure object characterized by the surface roughness on the front face of a cell wall of a honeycomb structure object being 30 micrometers or more in the ten-point average of roughness height (Rz).

[Claim 2] The honeycomb structure object according to claim 1 characterized by the diameter of an open pore in the cell wall front face of a honeycomb structure object being 20 micrometers or more.

[Claim 3] The honeycomb structure object according to claim 2 with which the average pore diameter of a cell wall is characterized by the porosity of 10-40 micrometers and a cell wall being 40% or more.

[Claim 4] The honeycomb structure object according to claim 1, 2, or 3 characterized by the construction material of a honeycomb structure object being the quality of an alumina, the quality of cordierite, the quality of a mullite, the quality of silicon nitride, or the quality of aluminium nitride.

[Claim 5] The honeycomb structure object according to claim 1, 2, or 3 characterized by the construction material of a honeycomb structure object being the quality of silicon carbide.

[Claim 6] The diesel particulate filter characterized by coming to consist of honeycomb structure objects according to claim 5.

[Claim 7] The manufacture approach of the honeycomb structure object characterized by fabricating the Plastic solid of a honeycomb configuration with a conductive ingredient, energizing it to the shaft orientations of the inside of a non-oxidizing atmosphere, and a honeycomb breakthrough, and carrying out heating sintering.

[Claim 8] The manufacture approach of the honeycomb structure object according to claim 7 characterized by carrying out heat tracing at a side heater further from the side face of a honeycomb configuration Plastic solid.

[Claim 9] The manufacture approach of the honeycomb structure object according to claim 8 which the temperature gradient of a honeycomb configuration Plastic solid outside surface and a side heater makes it to less than \*\*10%, and is characterized by carrying out heating sintering.

[Claim 10] The manufacture approach of the honeycomb structure object according to claim 7, 8, or 9 characterized by the construction material of a honeycomb configuration Plastic solid being the quality of an alumina, the quality of cordierite, the quality of a mullite, the quality of silicon nitride, or the quality of aluminium nitride.

[Claim 11] The manufacture approach of the honeycomb structure object according to claim 7, 8, or 9 characterized by the construction material of a honeycomb configuration Plastic solid being the quality of silicon carbide.

[Claim 12] The manufacture approach of the honeycomb structure object according to claim 7, 8, or 9 which 20 - 80 % of the weight of silicon carbide powder and the remainder consist [ a honeycomb configuration Plastic solid ] of silicon nitride powder and a carbonaceous material substantially, and the mole ratios (Si/C) for silicon of silicon nitride powder to the carbon content of a carbonaceous material are moreover 0.5-1.5, and is characterized by calcinating it at the temperature of 1600 degrees C or more.

## \* NOTICES \*

JPO and KIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the diesel particulate filter which it comes to consist of a honeycomb structure object, its manufacture approach, and a nature honeycomb structure object of silicon carbide, and heating apparatus applicable to manufacture of a honeycomb structure object at a list.

[0002]

[Description of the Prior Art] As the filter which carries out uptake of the inflammable particles, such as soot used as harmful matter, from exhaust gas, for example, a diesel particulate filter which carries out uptake of the inflammable particle contained in the exhaust gas of a diesel power plant, (henceforth "DPF"), the honeycomb structure object which uses cordierite or silicon carbide as a principal component is proposed. The breakthrough by which the breakthrough by which the structure consists of the porous-ceramics structure which has the breakthrough of a large number prolonged in an outlet end face from an inlet-port end face, and the breakthrough of the large number is separated with the porosity wall called a cell wall, and the inlet-port end face and outlet end face of a breakthrough of the large number were closed by turns by the checker, and the inlet-port end face was closed was opened by the outlet end face, and the inlet-port end face was opened is closed by the outlet end face. And in case it is attached as a part of a Diesel engine's exhaust gas system, exhaust gas flows from the breakthrough by which the inlet-port end face was opened and this DPF passes a cell wall, uptake of the inflammable particle is carried out and it flows out of the breakthrough used as the exhaust gas which does not contain an inflammable particle by which the outlet end face was opened. Therefore, a cell wall needs to have the pore diameter and porosity suitable for the exhaust gas containing an inflammable particle being able to pass easily, and carrying out uptake of all the all [ inflammable / inflammable most or ].

[0003] If uptake of the inflammable particle of a constant rate is carried out to the cell wall of DPF, since lifting ventilation resistance increases blinding, a cell wall needs to remove it periodically and needs to reproduce DPF. Since a lot of inflammable particles are especially contained in exhaust gas, such as a Diesel engine, large-sized DPF is used, and playback spacing is also adjusted to some extent.

[0004] There are an approach of carrying out heating incineration combining the exoergic metal layer and DPF which the combustion gas of a burner is injected [ DPF ] directly and make an inflammable particle burned down as the playback approach of DPF, such as an approach and a nichrome wire heater, a method of energizing directly to DPF which consisted of conductive ingredients, carrying out self-generation of heat, and making an inflammable particle burned down, etc. However, when such playback is repeated frequently, DPF has the problem which a mechanical strength falls by thermal fatigue, the crack by thermal stress tends to generate since a temperature gradient becomes large by combustion in especially large-sized DPF, and local generation of heat produces according to the uptake unevenness of an inflammable particle, and an erosion crack generates.

[0005] As invention which left for the pore property of a cell wall, the uptake of an inflammable

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.ejie](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie)

2006/09/06

particle, and the viewpoint of incineration, conventionally in JP.5-77442B (the USP No. 4,297,140 description) in the cell wall of a honeycomb structure object, the average diameter of the pore which forms the volume of opening porosity and opening porosity it sets on a coordinate and is a point 1-G-5-2-3-4 (however, the point 1; the average pore diameter of 1 micrometer opening porosity 58.5%). The point G; opening porosity 46.8% and average pore diameter of 12 micrometers, a point 5; The opening porosity 39.5% and average pore diameter of 15 micrometers, the point 2; opening porosity 33.0% and average pore diameter [ of 15 micrometers ], point 3; opening porosity 52.5%, and average pore diameter [ of 20 micrometers ], point 4; opening porosity 90.0%, and average pore diameter of 1 micrometer — having — DPF in the band limited by the borderline to connect is indicated. Moreover, in the nature honeycomb structure object of silicon carbide with which a thin septum is separated and many breakthroughs adjoin shaft orientations, the thing of the three-dimensional network which made the subject plate crystal of the average aspect ratios 2-50 for this septum is indicated by JP.61-83689A.

[0006] Furthermore, there is many advanced technology about the \*\*\*\*\* approach of a honeycomb end face. For example, JP.57-7215A (the USP No. 4,293,357 description), in a JP.58-37480A official report (the USP No. 4,557,773 description, the USP No. 4,573,896 description) after sticking a film etc. on a honeycomb end face, or it makes a hole in the part which hits the breakthrough which \*\*\*\*\* — or — oh, after sticking on a honeycomb end face the film which \*\*\*\*\* opened, \*\*\*\*\* (ing) this hole with a sealing agent in a honeycomb end face is indicated.

[0007] However, about the uptake effectiveness of an inflammable particle which the diameter of an open pore of the magnitude (namely, diameter of an open pore on the front face of a cell wall) in opening of the pore formed in a cell wall, or the surface roughness of a cell wall and a cell wall front face has done, there is no reference in the above-mentioned advanced technology. Therefore, in conventional DPF, it was difficult to miniaturize, since the uptake effectiveness of an inflammable particle fully starts blinding easily.

[0008]

[The technical problem which invention makes solution \*\*\*\*\*] The object of this invention is offering the honeycomb structure object which can heighten the uptake effectiveness of an inflammable particle by controlling the shape of table planarity of a cell wall. Other objects of this invention are offering the approach of manufacturing the homogeneous honeycomb structure object which is excellent in the uptake effectiveness of such an inflammable particle with sufficient productivity, without starting a crack, an erosion, etc. Furthermore, another object of this invention is offering highly efficient DPF which can heighten the uptake effectiveness of an inflammable particle much more, can have it, and can perform compaction of miniaturization and a regenerative cycle by controlling the shape of table planarity of a cell wall while making construction material of DPF the quality of silicon carbide. Furthermore, even if other objects of this invention perform high-speed temperature-up heating, they are offering the manufacture approach of a conductive sintered compact and heating apparatus which can sinter a conductive Plastic solid on uniform temperature distribution and the stable conditions.

[0009]

[Means for Solving the Problem] The summary of this invention is as follows.

(Claim 1) The honeycomb structure object characterized by the surface roughness on the front face of a cell wall of a honeycomb structure object being 30 micrometers or more in the ten-point average of roughness height (Rz).

(Claim 2) The honeycomb structure object according to claim 1 characterized by the diameter of an open pore in the cell wall front face of a honeycomb structure object being 20 micrometers or more.

(Claim 3) The honeycomb structure object according to claim 2 with which the average pore diameter of a cell wall is characterized by the porosity of 10-40 micrometers and a cell wall being 40% or more.

(Claim 4) The honeycomb structure object according to claim 1, 2, or 3 characterized by the construction material of a honeycomb structure object being the quality of an alumina, the

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.ejie](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie)

2006/09/06

quality of cordierite, the quality of a mullite, the quality of silicon nitride, or the quality of aluminium nitride.

(Claim 5) The honeycomb structure object according to claim 1, 2, or 3 characterized by the construction material of a honeycomb structure object being the quality of silicon carbide.

(Claim 6) The diesel particulate filter characterized by coming to consist of honeycomb structure objects according to claim 5.

(Claim 7) The manufacture approach of the honeycomb structure object characterized by fabricating the Plastic solid of a honeycomb configuration with a conductive ingredient, energizing it to the shaft orientations of the inside of a non-oxidizing atmosphere, and a honeycomb breakthrough, and carrying out heating sintering.

(Claim 8) The manufacture approach of the honeycomb structure object according to claim 7 characterized by carrying out heat tracing at a side heater further from the side face of a honeycomb configuration Plastic solid.

(Claim 9) The manufacture approach of the honeycomb structure object according to claim 8 which the temperature gradient of a honeycomb configuration Plastic solid outside surface and a side heater makes it to less than \*\*10%, and is characterized by carrying out heating sintering.

(Claim 10) The manufacture approach of the honeycomb structure object according to claim 7, 8, or 9 characterized by the construction material of a honeycomb configuration Plastic solid being the quality of an alumina, the quality of cordierite, the quality of a mullite, the quality of silicon nitride, or the quality of aluminium nitride.

(Claim 11) The manufacture approach of the honeycomb structure object according to claim 7, 8, or 9 characterized by the construction material of a honeycomb configuration Plastic solid being the quality of silicon carbide.

(Claim 12) The manufacture approach of the honeycomb structure object according to claim 7, 8, or 9 which 20 - 80 % of the weight of silicon carbide powder and the remainder consist [ a honeycomb configuration Plastic solid ] of silicon nitride powder and a carbonaceous material substantially, and the mole ratios (Si/C) for silicon of silicon nitride powder to the carbon content of a carbonaceous material are moreover 0.5-1.5, and is characterized by calcinating it at the temperature of 1600 degrees C or more.

A honeycomb configuration Plastic solid 20 - 80 % of the weight of silicon carbide powder, (Claim 13) The remainder consists of silicon nitride powder, oxidation silicon powder, and a carbonaceous material substantially. The rate receives [ the mean particle diameter of oxidation silicon powder ] the silicon nitride powder 100 weight section by 1 micrometer or less. And 5 - 30 weight section. The manufacture approach of the honeycomb structure object according to claim 7, 8, or 9 which the mole ratios [ as opposed to the carbon content of this carbonaceous material in the rate of a carbonaceous material ] (Si/C) for all silicon of silicon nitride powder and oxidation silicon powder are 0.5-1.5, and is characterized by calcinating it at the temperature of 1600 degrees C or more.

(Claim 14) The manufacture approach of the honeycomb structure object characterized by performing heat tracing and making a honeycomb configuration Plastic solid according to claim 13 sinter at the temperature of 1600 degrees C or more, without performing energization heating.

(Claim 15) It is the heating apparatus with which the side heater (10) for carrying out heat tracing of the above-mentioned processed material to the side face of the electrode (3) of the couple for energizing to a processed material (2) and (4), and the electrode of this couple is characterized by coming to be arranged in a heat-treatment room (1), and coming to connect the electrode and the above-mentioned side heater of a up Norikazu pair with each supply-voltage control unit.

[0010] Hereafter, this invention is explained in more detail.

[0011] In the honeycomb structure object of this invention, they are cermets, such as ceramics, such as metals, such as aluminum, Cr, and nickel, silicon carbide, aluminium nitride, silicon nitride, an alumina, cordierite, and a mullite, aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Fe, aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / nickel, and B<sub>4</sub>C/Fe, as the construction material. Since silicon carbide has the outstanding thermal resistance, the porous body moreover has also in these the structure where pore was formed in the gap of

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.ejie](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie)

2006/09/06

the crystal grain child who became entangled in the complicated condition, and the collection efficiency of an inflammable particle becomes [ ventilation resistance ] small highly, it is suitable.

[0012] In the honeycomb structure object of this invention, 30 micrometers or more of surface roughness of a cell wall were preferably set to 40-300 micrometers by the ten-point average of roughness height (Rz) because the surface roughness of a cell wall was closely related to the amount of uptake of an inflammable particle and the amount of uptake of an inflammable particle did not increase in less than 30 micrometers. About the upper limit of the surface roughness of a cell wall, although there is especially no limit, it is desirable that it is 300 micrometers or less in consideration of reinforcement.

[0013] In this invention, even if it is the honeycomb structure object which has the above-mentioned surface roughness, it is desirable that the magnitude of the pore formed in a cell wall is controlled. That is, in this invention, it is desirable that especially 20 micrometers or more of diameters of an open pore in a cell wall front face, i.e., the magnitude in opening of pore, are 20-50 micrometers. The oil component of a diesel power plant etc. condenses an inflammable particle as the diameter of an open pore on this front face of a cell wall is less than 20 micrometers, and since adhesion force is strong, blinding is easily started also by slight adhesion. Although there is especially no limit about the upper limit of the diameter of an open pore on the front face of a cell wall, since a particle will pass and collection efficiency will fall if it becomes not much large, the upper limit of the desirable diameter of an open pore in consideration of reinforcement is 50 micrometers or less.

[0014] The diameter of an open pore on the front face of a cell wall as used in the field of this invention observes a cell wall front face with a scanning electron microscope, and means the pitch diameter for which it asked by image analysis so that the measuring method may be explained in full detail in the example.

[0015] In the honeycomb structure object of this invention, there is especially no limit about the average pore diameter and porosity of pore which are formed in a cell wall. However, about especially the porosity of a cell wall, 50 - 70% is desirable 40% or more, and it is desirable about an average pore diameter that it is 10-40 micrometers. If the porosity of a cell wall becomes high and has ventilation resistance [ good ] for 70% at less than 40%, reinforcement will fall. Moreover, if the average pore diameter of a cell wall becomes easy to carry out blinding of the inflammable particle inside a cell wall in less than 10 micrometers and 40 micrometers is surpassed, reinforcement will fall.

[0016] The average pore diameter of the cell wall in this invention means that for which it asked with the method of mercury penetration so that the measuring method may be explained in full detail in the example.

[0017] In the case of a conductive honeycomb structure object, as an application of the honeycomb structure object of this invention, various heaters, such as a duct heater besides DPF, a heater for hot blast generating of a large-sized dryer and also a space heating appliance, a cooking appliance, a dryer machine, and a firing furnace, can be raised. Moreover, the honeycomb structure object of this invention can be used as catalyst support for emission gas purification etc.

[0018] Since the amount of uptake of an inflammable particle increases and it becomes easy the to destroy by fire DPF which consists of a nature honeycomb structure object of silicon carbide of this invention, an erosion crack decreases sharply. DPF of this invention can be manufactured by \*\*\*\*\* (ing) the honeycomb breakthrough of the honeycomb structure object of this invention in respect of the ends. About the \*\*\*\*\* method, it can carry out by the approach indicated by the above-mentioned advanced-technology reference, the approach indicated by the Japanese-Patent-Application-No. No. 171080 [ seven to ] description concerning the same application as these people.

[0019] Next, the manufacture approach of the honeycomb structure object of this invention is explained.

[0020] It is the description for the manufacture approach of the honeycomb structure object of this invention to constitute a honeycomb configuration Plastic solid with a conductive ingredient,

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.ejie](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie)

2006/09/06

to energize it to the shaft orientations of the bottom of a non-oxidizing atmosphere and a honeycomb breakthrough, and to carry out heating sintering. By performing energization sintering like this invention, it can sinter in a short time compared with the approach of performing heat tracing sintering. And since a cell wall carries out self-generation of heat and sintering advances by it by passing a current to the shaft orientations of a honeycomb breakthrough, the crystal grain child near [ large ] the front face of free energy can make it able to sinter preferentially, and surface roughness of a cell wall can be made coarse with the grain growth in that case. About the ambient atmosphere at the time of sintering, by oxidation, the conductivity of a conductive ingredient needs to carry out by non-oxidizing atmospheres, such as nitrogen and an argon, so that there may be no \*\*\*\*\*.

[0021] Resistance [ in / in the honeycomb configuration Plastic solid which has the conductivity used by this invention / the room temperature ] is 10-1-102 especially 100ohms or less. What is omega is desirable and it becomes possible by using such a Plastic solid to generate heat and sinter by the about [ number V-50V ] low battery. If the construction material of a honeycomb configuration Plastic solid is illustrated, it will be for example, titanium metal powder, mixed powder of carbon, etc. which are conductive ceramics, such as titanium carbide, titanium nitride, way-ized titanium, and molybdenum disilicide, and a precursor of those. Furthermore, the non-conductive ceramics can also be used, in order to perform energization sintering in that case, addition of an electro-conductivity applying agent is needed, and a carbonaceous material is suitable for it. A carbonaceous material can control the porosity, the pore diameter, and surface roughness of a honeycomb structure object by being able to remove easily and adjusting the addition and grain size by heat-treating by the oxidizing atmosphere after sintering. In addition, as non-conductive ceramics, non-oxide system ceramics, such as oxide system ceramics, for example, silicon nitride, such as an alumina, cordierite, and a mullite, aluminum nitride, and silicon carbide, can be used, for example.

[0022] Since the quality of silicon carbide is the optimal as DPF even if it is in the construction material of the above-mentioned honeycomb configuration Plastic solid, the manufacture approach of the nature honeycomb structure object of silicon carbide is explained in more detail hereafter.

[0023] The nature honeycomb structure object of silicon carbide of this invention can fabricate the mixture containing the specified quantity of silicon carbide powder, silicon nitride powder, and a carbonaceous material to the Plastic solid of a honeycomb configuration, and can manufacture it by carrying out reaction sintering of it. The advantage of using such a honeycomb configuration Plastic solid Resistance [ in / in this Plastic solid / a room temperature ] is 10-1-102 especially 100ohms or less. Since it has the suitable conductivity which is omega extent, energization sintering is possible, it becomes possible to control the porosity and pore diameter of a honeycomb structure object by adjusting the addition and grain size of silicon carbide powder. Furthermore, by controlling development of the crystal grain child at the time of reaction sintering, it is being able to make surface roughness coarse and, moreover, the uptake effectiveness of an inflammable particle can manufacture DPF of high intensity greatly with such an advantage.

[0024] Especially the mean particle diameter of the silicon carbide powder used by this invention has desirable 10-50 micrometers 50 micrometers or less. If smaller than 10 micrometers, the average pore diameter of a cell wall will become small, and if 50 micrometers is surpassed, reinforcement will fall. Moreover, the particle size of silicon nitride powder has desirable 50 micrometers or less especially 100 micrometers or less from the point of a moldability and carbonization reactivity. As a carbonaceous material, a phenol based free carbon, such as carbon black, acetylene black, and a graphite, a furan, the organic resin that carries out a pyrolysis like polyimide and serves as carbon are used. Especially the mean particle diameter of free carbon has desirable 1 micrometer or less 10 micrometers or less.

[0025] The rates of each component of the mixture which consists of silicon carbide powder, silicon nitride powder, and a carbonaceous material are silicon nitride powder and a carbonaceous material substantially [ 20 - 80 % of the weight of silicon carbide powder, and 80 - 20 % of the weight of remainders ]. And it is the mole ratio (Si/C) for silicon of silicon nitride

powder and silicon nitride [ as opposed to / rate / of a carbonaceous material / the carbon content of a carbonaceous material ]. It is desirable that it is 0.5-1.5. Silicon carbide powder will serve as the aggregate in reaction sintering, if fewer than 20 % of the weight, reinforcement will fall, if 80 % of the weight is surpassed, resistance of a honeycomb configuration Plastic solid will become high, energization sintering will become difficult, and, moreover, the diameter of an open pore on the front face of a cell wall will become small. With the carbon which remains on the other hand if a Si/C mole ratio is smaller than 0.5, the grain growth of silicon carbide which carries out carbonization generation is checked, and the average pore diameter of a cell wall becomes small. Moreover, if a Si/C mole ratio is larger than 1.5, while the amount of [ which was generated by disassembly of silicon nitride ] unreacted silicon will increase and reinforcement will fall, when high-speed temperature-up heating is performed, the amount of unreacted silicon does melting and softening of, and it causes a sintering crack.

[0026] Furthermore, in this invention, it is desirable in the above-mentioned mixture to permute some silicon nitride powder by oxidation silicon powder. By this, it becomes easy to make the diameter of an open pore on the front face of a cell wall large to 20 micrometers or more. And even if it does not perform energization heating sintering, the honeycomb structure object excellent in the uptake effectiveness of an inflammable particle can be manufactured only by performing heat tracing sintering.

[0027] Here, the rate of oxidation silicon powder is the silicon nitride powder 100. It is desirable that it is 5 - 30 weight section to the weight section. The effectiveness which makes the diameter of an open pore on the front face of a cell wall large to 20 micrometers or more becomes scarce under in 5 weight sections. Moreover, if 30 weight sections are exceeded, the porosity of a cell wall will become high too much, reinforcement will fall, and in rapid temperature-up baking, CO gas of a large quantity occurs rapidly by the reaction with a carbonaceous material, and a sintering crack happens.

[0028] Moreover, as for the mean particle diameter of oxidation silicon powder, it is desirable that it is 1 micrometer or less, and the effectiveness which enlarges the diameter of an open pore on the front face of a cell wall by this is promoted. That is, in this invention, although blend a binder and water with the above-mentioned mixture, a kneading object is prepared, it is extruded with high voltage from metal mold and it is fabricated by the Plastic solid of a honeycomb configuration, the kneading object which passes through a metal mold front face has the property which is going to ease friction with metal mold and fluid high impalpable powder segregates in that case. In this invention, use this property and oxidation silicon powder with a mean particle diameter of 1 micrometer or less is made to segregate near the cell wall front face, by making it and a carbonaceous material react preferentially in the case of baking, CO gas is generated and the diameter of an open pore on the front face of a cell wall can be enlarged by it.

[0029] Setting in the mode which uses the mixture permuted by oxidation silicon powder in some silicon nitride powder like this invention, the rate of a carbonaceous material is a mole ratio (Si/C) for all silicon in silicon nitride powder and oxidation silicon powder to the carbon content of this carbonaceous material. It is desirable to consider as the rate used as 0.5-1.5.

[0030] If adjustment of mixture is an approach mixable to homogeneity, such as dry type and wet blending, it is employable by any approach. In order to carry out extrusion molding of the mixture, organic binders, such as a suitable quantity of water, and methyl cellulose, polyvinyl alcohol, are blended with mixture, and a kneading object is prepared.

[0031] Subsequently, extrusion molding of the kneading object is carried out to the honeycomb Plastic solid of a request configuration, and heating sintering is usually carried out through desiccation and a \*\*\*\*\* process. Heating sintering is carried out to the shaft orientations of a honeycomb breakthrough by energizing directly under non-oxidizing atmospheres, such as nitrogen and an argon. However, although it is desirable, you can make it not necessarily sinter energization heating also by not being required and performing the conventional heat tracing, in using the mixture permuted by oxidation silicon powder in some silicon nitride powder.

[0032] Energization heating is the ends side of a honeycomb configuration Plastic solid 20-500g /cm<sup>3</sup> planar pressure to the electrode of couples, such as carbon, silicon carbide, molybdenum

disilicide, and a metal, 2 It is carried out after carrying out a presser-foot set. In this case, in order to lessen contact resistance in the contact surface of a honeycomb configuration Plastic solid and an electrode, it is desirable to make a small reactant conductive fiber and reactant small powder with a honeycomb configuration Plastic solid intervene. Moreover, in order to suppress that heat emits from a honeycomb configuration Plastic solid in the case of energization heating sintering, it is desirable to insulate the side face of a honeycomb configuration Plastic solid with the graphite board the heat shielding effect excelled [ board ] in thermal reflection greatly.

[0033] As for especially burning temperature, it is desirable that it is 1800 degrees C - 2500 degrees C 1600 degrees C or more. Since silicon nitride and a carbonaceous material with a burning temperature unreacted at less than 1600 degrees C remain, thermal resistance will fall, and grain growth of silicon carbide will also serve as imperfection, and the diameter of an open pore on the surface roughness of a cell wall or the front face of a cell wall will not fully increase. On the other hand, if burning temperature surpasses 2500 degrees C, crystal transition, melting, etc. will arise and reinforcement will fall with extreme grain growth.

[0034] In this invention, in case heating sintering of the honeycomb configuration Plastic solid is carried out, as shown in drawing 1, it is desirable to perform heat tracing at a side heater from the side face of a honeycomb configuration Plastic solid further with the above-mentioned energization heating. Heat tracing is performed, while it is desirable to carry out so that the temperature gradient of the outside surface of a honeycomb configuration Plastic solid and a side heater may become less than \*\*10%, especially less than \*\*5% and it adjusts the supply voltage to an electrode and/or a side heater to it. Since it becomes possible to be able to control heat dissipation of a honeycomb configuration Plastic solid efficiently, and to heat by uniform temperature distribution by such heat tracing, even if it performs high-speed temperature-up heating, it is homogeneous and a honeycomb structure object without a crack or an erosion can be manufactured easily.

[0035] Since the conventional nature honeycomb structure object of silicon carbide sinters the mixture of silicon carbide powder itself or silicon carbide powder and sintering acid and is manufactured, the diameter of an open pore on a front face of a cell wall like this invention and the thing with surface roughness do not become.

[0036] Next, the heating apparatus of this invention is explained. In case the heating apparatus of this invention uses together energization heating and the heat tracing at a side heater and heat-treats a processed material, it is used, and when it is the honeycomb configuration Plastic solid with which the processed material was fabricated with the conductive ingredient, it can manufacture the honeycomb structure object of this invention.

[0037] The heating apparatus of this invention is explained according to drawing 1. The electrode of a couple which drawing 1 is approximate account drawing of the heating apparatus of this invention, and consists of the up electrode (3) and lower electrode (4) for energizing directly in a heat-treatment room (1) at a processed material (2). The side heater (10) for carrying out heat tracing of the above-mentioned processed material from the side face is arranged, the electrode and side heater of this couple — each supply-voltage control unit — [ (5-9) — it connects with ] (11-15), and the above-mentioned lower electrode means going up and down with an electrode lifting device (16).

[0038] It is set to a lower electrode and a lower electrode goes up with electrode lifting devices (16), such as pneumatic pressure and an oil pressure controller, the upper bed side of a processed material is forced on a processed material by the up electrode, and it energizes it. It is measured with a temperature measurement meter (6) through a sight tube (5), an automatic controller (7) operates based on it, the output of PID control is supplied to a control circuit as a command value signal, the temperature of a processed material is controlled so that the output of a thyristor (8) is in agreement with the command value signal, and it is energized to a processed material through the transformer for electrical-potential-difference current adjustment (9).

[0039] On the other hand, the side heater is formed near the side-attachment-wall section of a processed material, and the temperature is measured with a temperature measurement meter

(12) through a sight tube (11). And like the case of the temperature control of the above-mentioned processed material, an automatic controller (13) operates based on the thermometry value, and the output of PID control is supplied to a control circuit as a command value signal, it is controlled so that the output of a thyristor (14) is in agreement with the command value signal, and it energizes at a side heater through the transformer for electrical-potential-difference current adjustment (15).

[0040] Thus, even if it can control heat dissipation of a processed material efficiently and performs high-speed temperature-up heating by performing heat tracing according a processed material to energization heating and a side heater, it becomes possible to heat by uniform temperature distribution. Moreover, since each supply-voltage control unit of the electrode of a couple and a side heater is designed based on change of the heat release according to the configuration of a processed material, and temperature-up change of the resistance/temperature characteristic according to the component of a processed material so that it can heat by uniform temperature distribution, it can control a programming rate and the heating processing time to a precision, and can be heat-treated in the condition of having been stabilized from beginning to end.

[0041] Although conductive ingredients, such as carbon, silicon carbide, molybdenum disilicide, and a metal, can be used about the construction material of an up electrode and a lower electrode, in order to control generation of heat of the polar zone, it is more desirable than a processed material to enlarge heat capacity.

[0042] As for a side heater, it is desirable to install in parallel to the side attachment wall of a processed material, and it is desirable to install in less than 50mm, especially less than 20mm from the side attachment wall of a processed material. Moreover, about the configuration of a side heater, the configuration which can diffuse heat on the side attachment wall of a processed material like the shape of a cylinder and a field at homogeneity is desirable. It is desirable to install from the point of homogeneity heating and the power consumption of a side heater, especially, using a field-like side heater, so that the side attachment wall of a processed material may be surrounded thoroughly.

[0043] Although heating elements, such as carbon, silicon carbide, molybdenum disilicide, and a metal, can be used about the construction material of a side heater, in order that power consumption may lessen and may make a programming rate quick, the carbon shaping board of heat capacity, the relative density 1 with a small change of resistance/temperature characteristic - 2 g/cm<sup>3</sup> is the optimal.

[0044]

[Example] Hereafter, an example, the example of a comparison, and the example of reference are given, and this invention is explained still more concretely.

[0045] (An example 1 - examples 1-3 of 3 comparison) This example is an example which performed energization heating sintering and manufactured the nature honeycomb structure object of an alumina.

[0046] To the mixture 100 weight section made into the rate which shows alumina powder (mean particle diameter of 30 micrometers), and graphite powder (mean particle diameter of 10-150 micrometers) in table 1, the methyl cellulose 8 weight section was blended as the water 20 weight section and a binder, it mixed for 10 minutes with the Henschel mixer, and the kneading object was prepared.

[0047] Subsequently, a vacuum extruding press machine is used for this kneading object, and it is the compacting pressure of 80kg/cm<sup>2</sup>. On conditions, after carrying out extrusion molding to outer-diameter dimension \*\*100mm, the cut dimension of 2.0mm, and the honeycomb configuration of 0.4mm of wall thickness, it cut in length of 100mm. Among [ after drying the acquired honeycomb configuration Plastic solid ] nitrogen-gas-atmosphere mind, after performing cleaning of 450 degree-Ca1hr, energization heating sintering was carried out.

[0048] Energization heating sintering is the ends of the breakthrough of a honeycomb configuration Plastic solid at a carbon electrode 100 g/cm<sup>2</sup> Temperature up was carried out to the sintering temperature which shows presser-foot shaft orientations by the pressure, and shows the current of a maximum of 2000 A in a table 1 with the programming rate of 50 degrees

C / min among a sink and nitrogen-gas-atmosphere mind, and it carried out by holding for 2 minutes. The obtained sintered compact made the graphite which performs oxidation treatment of 900±3Hr among atmospheric air, and remains burned down, and manufactured the honeycomb structure object.

[0049] In addition, the example 2 of a comparison carries out sink energization sintering for a current to the shaft of a honeycomb breakthrough perpendicularly, and the example 3 of a comparison installs the cleaning object of a honeycomb configuration Plastic solid in graphite crucible, and it heats graphite crucible at a high-frequency-induction-heating furnace with the programming rate of 10 degrees C / min among argon atmosphere.

[0050]

[A table 1]

		混合粉 (重量%)		ハニカム形状 成形体の抵抗 (Ω)	焼結温度 (℃)
		アルミナ	黒鉛		
実 施 例	1	70	30	2.5	1650
	2	60	40	0.5	1650
	3	50	50	0.1	1650
比 較 例	1	100	0	>10 <sup>4</sup>	昇温不可
	2	60	40	0.5	1650
	3	60	40	0.5	1650

[0051] The property of following the after-mentioned was measured about the acquired honeycomb structure object. However, since the shape of table planarity of the porosity wall surface to the energization direction differed greatly about the example 2 of a comparison, assessment of pressure loss, the particle uptake engine performance, and surface roughness was performed about the parallel side and the vertical plane to the energization direction, and it was equalized. Those results are shown in a table 2.

[0052]

[A table 2]

		ハニカム構造体のセル形状特性			微粒子捕集性能			ハニカム構造体	
		気孔率 (%)	平均 気孔径 (μm)	表面粗さ Rz (μm)	初期圧 力損失 (mmHg)	ΔP 増加倍 (g/m <sup>3</sup> )	強度 (MPa)	比抵抗 (Ω・cm)	
実 施 例	1	52	16	38	85	30	2.8	>10 <sup>4</sup>	
	2	63	18	45	59	33	2.1	>10 <sup>4</sup>	
	3	74	22	58	48	57	1.8	>10 <sup>4</sup>	
比 較 例	1	—	—	—	—	—	—	—	
	2	59	16	25	82	19	0.7	>10 <sup>4</sup>	
	3	62	18	8	73	17	1.4	>10 <sup>4</sup>	

		ハニカム構造体のセル形状特性			微粒子捕集性能			ハニカム構造体	
		気孔率 (%)	平均 気孔径 (μm)	表面粗さ Rz (μm)	初期圧 力損失 (mmHg)	ΔP 増加倍 (g/m <sup>3</sup> )	強度 (MPa)	比抵抗 (Ω・cm)	
実 施 例	4	54	18	38	21	23	12.0	0.6	
	5	50	18	35	12	43	10.5	0.4	
	6	46	22	126	19	67	9.3	0.8	
比 較 例	7	43	24	179	7	89	6.5	1.1	
	8	56	7	54	37	35	13.4	0.4	
	9	43	16	33	12	35	11.2	1.2	
比 較 例	10	48	19	53	14	35	10.1	0.7	
	11	53	24	238	6	93	7.9	1.1	
	12	47	36	348	5	90	0.8	1.3	
比 較 例	13	58	17	24	11	40	1.4	0.1	
	14	—	—	—	—	—	—	—	
	15	48	3	17	68	6	8.4	7.2	
比 較 例	16	52	9	19	40	9	1.9	1.9	
	17	54	11	10	53	2	8.3	8.3	

[0058] It becomes the quality DPf of silicon carbide excellent in the uptake engine performance of an inflammable particle by setting surface roughness (Rz) of the cell wall of a honeycomb structure object to 30 micrometers or more so that clearly from a table 3 - a table 4.

[0059] (Examples 13-15) This example is an example which performed energization heating sintering like examples 4-12, and manufactured the nature honeycomb structure object of silicon carbide. However, a different point from examples 4-12 is having used the mixture which transposed some silicon nitride powder to oxidation silicon powder.

[0060] The honeycomb structure object was manufactured and evaluated like the example 5 except having used the mixture which transposed some silicon nitride powder to oxidation silicon powder (mean particle diameter of 0.5 micrometers) variously as shown in a table 5.

[0061]

[A table 5]

		混合粉 (重量%)				Si/C モル比	ハニカム形 状成形体の 抵抗 (Ω)
		酸化珪素	酸化珪素	酸化珪素	ΔP/ΔV		
実 施 例	5	40	47.7	0	12.3	1.0	0.7
	13	40	45.5	2.3	12.2	1.0	0.7
	14	40	43.6	4.3	12.1	1.0	0.7
	15	40	37.1	11.1	11.9	1.0	0.7

[0062]

[A table 6]

[0053] It becomes the quality DPf of an alumina excellent in the uptake engine performance of an inflammable particle by setting surface roughness (Rz) of the cell wall of a honeycomb structure object to 30 micrometers or more so that clearly from a table 2.

[0054] (An example 4 - examples 4-8 of 12 comparison) This example is an example which performed energization heating sintering and manufactured the nature honeycomb structure object of silicon carbide.

[0055] It is an example except having carried out temperature up at the rate of 50 degrees C / min to the sintering temperature which uses the mixture made into the rate which shows silicon carbide powder (30 micrometers of mean diameters), silicon nitride powder (25 micrometers of mean diameters), and carbon black (80nm of mean diameters) in a table 3, and is shown in a table 3. The honeycomb structure object was manufactured like 1. In addition, the example 7 of a comparison carries out sink energization sintering for a current to the shaft of a honeycomb breakthrough perpendicularly like the example 2 of a comparison, and sinters the example 8 of a comparison at a high-frequency-induction-heating furnace like the example 3 of a comparison. Moreover, the same approach as the example 2 of a comparison estimated the property of the example 7 of a comparison. Those results are shown in a table 4.

[0056]

[A table 3]

		混合粉 (重量%)			Si/C モル比	ハニカム形 状成形体の抵抗 (Ω)	焼結温度 (℃)
		酸化珪素	酸化珪素	ΔP/ΔV			
実 施 例	4	20	62.6	18.4	1.6	0.5	1800
	5	46	47.7	12.3	1.6	0.7	2000
	6	60	31.8	8.2	1.6	0.7	2200
	7	80	15.9	4.1	1.0	0.5	2300
	8	40	35.6	25.4	0.5	0.2	2000
	9	40	51.2	8.8	1.5	0.7	1800
	10	60	32.9	7.1	1.2	1.0	1800
	11	40	45.4	14.6	0.9	0.7	2300
	12	60	31.8	8.2	1.0	0.7	2400
比 較 例	13	15	57.8	17.4	1.0	0.5	1800
	14	35	11.5	8.1	1.0	>10 <sup>4</sup>	昇温不可
	15	40	47.7	12.3	1.0	0.7	1500
	16	40	47.7	12.3	1.0	0.8	2000
比 較 例	17	40	47.7	12.3	1.0	0.6	2000

[0057]

[A table 4]



実施例	5	16	17	14	18	19
ハニカム成形体の種類	実施例5に同じ			実施例14に同じ		
材料Aによる外周面	面	面	面	面	面	面
昇温速度 (°C/s)	50	100	200	50	100	200
昇温温度 (°C)	2000	2000	2000	2000	2000	2000
昇温時間 (s)	1	1	1	1	1	1
最大温度 (°C)	+15	+10	-5	+15	+10	-5
13ヶ所点検率 (%)	0	0	0	0	0	0
片側面点検率 (%)	0	0	0	0	0	0
組成	内部	SiC	SiC	SiC	SiC	SiC
	外部	SiC+G	SiC	SiC+G	SiC	SiC
比抵抗 (Ω・cm)	内部	0.4	0.2	0.2	0.4	0.2
	外部	0.8	0.2	0.3	0.5	0.3
物性 (Rz)	内部	9.0	10.0	8.5	7.7	8.7
	外部	12.0	10.5	10.0	11.7	9.7
14ヶ所の表面積 (mm <sup>2</sup> )	内部	85	87	85	85	83
	外部	75	85	90	87	94
14ヶ所の厚み (mm)	内部	10	10	20	20	20
	外部	15	10	10	20	20
平均厚み (mm)	内部	10	10	10	20	20
	外部	17	13	18	18	18

(注: 最大温度 (°C) = (ハニカム成形体片側面温度-サイドヒーター温度) × 1.08 / ハニカム成形体片側面温度)

[0068] As shown in a table 7, by using energization heating and heat tracing together shows that the manufactured honeycomb structure object will become homogeneous in the internal exterior compared with the case (an example 5, example 14) where (examples 16-19) and concomitant use of those are not performed. And the homogeneous honeycomb structure object with which generating of a crack etc. is not accepted even if it performs high-speed temperature-up heating was able to be manufactured.

[0069] (Example of reference) In the example 5, although the crack incidence rate was 10% when the programming rate of a honeycomb configuration Plastic solid was sped up from 50 degrees C / min to 80 degrees C / min, the property of a honeycomb structure object without crack initiation was equivalent to the example 5.

[0070] (An example 20 - examples 9-16 of 30 comparison) This example is an example which manufactured the nature honeycomb structure object of silicon carbide using the mixture which permuted some silicon nitride powder by oxidation silicon powder like examples 13-15. However, a different point from examples 13-15 is having sintered this example only by heat tracing without performing energization heating sintering then.

[0071] The mixture made into the rate which shows silicon carbide powder (mean particle diameter of 10 micrometers), silicon nitride powder (mean particle diameter of 45 micrometers), the oxidation silicon powder that has the mean particle diameter of a table 8, and graphite powder (mean particle diameter of 10 micrometers) in a table 8 was used, and the honeycomb configuration Plastic solid was manufactured, and it dried, and degreased, and it has been arranged to graphite crucible, under nitrogen-gas-atmosphere mind, temperature up was carried out to the temperature shown in a table 8 at the rate of 10 degrees C / min at a high-

frequency-induction-heating furnace, and the nature honeycomb structure object of silicon carbide be manufactured. Those results are shown in a table 9.

[0072]

[A table 8]

		混合粉 (重量%)				酸化シリコンの平均粒径 (μm)	酸化シリコンの平均粒径 (μm)	SiCの平均粒径 (μm)	焼成温度 (°C)
		酸化シリコン	酸化シリコン	酸化シリコン	酸化シリコン				
例	20	20	53.4	10.7	15.8	0.3	20.0	1.0	1800
	21	40	40.1	8.0	11.9	0.5	20.0	1.0	2000
	22	40	13.3	2.7	4.0	1.0	20.0	1.0	2100
	23	40	40.1	8.0	11.9	0.03	20.0	1.0	2000
例	24	40	43.5	2.3	12.2	0.3	20.0	1.0	2200
	25	40	37.1	11.1	11.8	0.5	20.0	1.0	2000
例	26	40	32.4	6.7	18.9	0.3	20.0	0.5	2000
	27	40	42.9	8.6	8.5	0.3	20.0	1.3	1600
	28	40	42.1	8.6	11.9	0.3	20.0	1.0	2200
	29	40	40.1	8.0	11.9	0.3	20.0	1.0	2400
	30	40	40.1	8.0	11.9	0.3	20.0	1.0	2500
例	9	85	16.0	2.0	2.0	1.0	20.0	1.0	2000
	10	40	40.1	8.0	11.9	0.0	20.0	1.0	2200
例	11	40	40.4	1.4	12.8	0.5	20.0	1.0	2000
	12	40	34.5	12.8	11.7	0.5	20.0	1.0	1800
例	13	40	30.9	6.2	22.9	0.03	20.0	0.4	2200
	14	40	43.7	8.7	7.5	0.3	20.0	1.7	2000
	15	40	46.1	8.0	11.9	0.23	20.0	1.0	1500
	16	40	47.7	0	12.3	-	-	1.0	2000

[0073]

[A table 9]

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejje](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje)

2006/09/06

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejje](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje)

2006/09/06

		ハニカム構造体のセル形状				酸化シリコンの平均粒径		ハニカム構造体の物性
		セル径の平均値 の最大値 (μm)	セル径の平均値 の最小値 (μm)	セル径の平均値 の標準偏差 (μm)	セル径の平均値 の標準偏差 (μm)	平均粒径 の最大値 (nm)	平均粒径 の標準偏差 (nm)	
実施例	20	58.2	38.5	22.5	54.4	17.2	34.4	3.9
	21	52.1	18.3	12.8	23.1	2.4	31.5	10.1
	22	40.0	20.1	8.1	30.8	42.1	25.9	18.1
	23	52.1	18.1	12.8	45.1	21.4	21.2	10.6
	24	50.2	21.3	16.2	31.9	18.5	29.5	11.3
	25	53.1	28.7	15.4	75.4	21.2	33.3	8.3
	26	53.3	22.2	6.7	31.9	42.3	27.0	17.4
	27	51.5	24.8	13.2	36.0	31.1	28.2	13.3
	28	52.1	23.6	18.9	43.0	18.0	32.2	8.0
	29	52.3	32.2	18.2	60.0	17.2	33.7	2.1
30	53.5	43.3	24.1	108.2	6.4	44.5	2.0	
比較例	9	38.2	15.2	2.1	33.4	65.3	11.5	18.9
	10	52.1	14.1	15.5	11.9	38.2	12.1	2.3
	11	50.8	11.5	13.2	12.8	21.7	6.2	15.8
	12	-	-	-	-	-	-	-
	13	54.3	2.6	6.1	15.6	97.1	3.7	1.3
	14	-	-	-	-	-	-	-
	15	52.1	1.3	3.5	14.8	159.7	3.2	4.5
	16	45.0	5.4	15.3	18.3	38.1	8.8	15.0

(注: 比較例12及び比較例14では破断部を起した。)

[0074] Even if it does not perform energization heating sintering by using the mixture which permuted some silicon nitride powder by a suitable quantity of oxidation silicon powder so that clearly from a table 8 - a table 9, the diameter of an open pore in a cell wall front face can manufacture the quality DPF of silicon carbide excellent in the uptake engine performance of an inflammable particle which is 20 micrometers or more by carrying out heat tracing sintering.

[0075] Each property of a publication is measured by this description according to the following.

- (1) Porosity of a cell wall: it measured by the Archimedes method.
- (2) diameter [on the front face of a cell wall] of open pore: -- the pore section which observed the cell wall front face with the scanning electron microscope, and was formed in a silicon carbide particle and its gap -- image analysis -- it -izing-processed and dimension analysis was carried out on the conditions assumed that pore is circular, and the value which equalized each diameter was measured and it considered as the diameter of an open pore on the front face of a cell wall.
- (3) The average pore diameter of a cell wall: pore diameter distribution was measured with the method of mercury penetration, it assumed that pore was a cylindrical shape, and the average of the path for which it asked by carrying out division of the total pore volume with pore specific surface area was made into the average pore diameter of a cell wall.
- (4) Surface roughness of a cell wall (Rz): JIS B According to 0601, the honeycomb breakthrough of arbitration was chosen, surface roughness was measured covering die length of 40mm to the shaft orientations of this breakthrough, and it was converted into the value with a criteria die length of 8mm.
- (5) Particle uptake engine performance: some cell walls (outer-diameter dimension \*\*20mmx thickness of 0.4mm) were cut down from the honeycomb structure object, the air of 2l / min was passed, and early pressure loss was measured. Moreover, the carbon slurry of 5% of solid content concentration was applied to the cell wall, and carbon alimentation until it passes the air of 2l / min and pressure loss reaches 200mmHg(s) was measured after desiccation.

(6) Reinforcement of a honeycomb structure object: the honeycomb structure object was cut in outer-diameter dimension \*\*10mmx die length of 10mm, and the compressive strength in the direction of extrusion (shaft orientations of a honeycomb breakthrough) was measured by crosshead rate 0.5 mm/min.

(7) Specific resistance of a honeycomb structure object: the honeycomb structure object was cut in outer-diameter dimension \*\*10mmx die length of 50mm, the silver electrode was formed, and it measured by 4 terminal method.

(8) The presentation of a honeycomb structure object: the X diffraction was performed and the qualitative component analysis was performed from the peak intensity.

(9) Resistance of a honeycomb configuration Plastic solid: the silver paste was baked on the ends of the direction of extrusion, and the room temperature electrical potential difference in 0.1A constant current was measured by the multimeter.

[0076]

[Effect of the invention]

(i) Since the honeycomb structure object of this invention makes surface roughness of a cell wall coarse to 30 micrometers or more, the uptake area of an inflammable particle becomes large.

(ii) Since the honeycomb structure object of this invention sets the diameter [in / for the surface roughness of a cell wall / 30 micrometers or more and a cell wall front face] of an open pore to 20 micrometers or more, it can lengthen time amount until the uptake effectiveness of an inflammable particle is excellent much more and starts blinding.

(iii) Since DPF of this invention consists of honeycomb structure objects excellent in the uptake effectiveness of an inflammable particle, it does not need to be reproduced frequently and, moreover, becomes miniaturizable.

(iv) Since DPF of this invention consists of nature ceramics of silicon carbide, it is excellent in thermal resistance, and it is hard to generate thermal stress cracking by the erosion crack and thermo cycle at the time of playback.

(v) According to the manufacture approach of the honeycomb structure object of this invention, the honeycomb structure object excellent in the uptake effectiveness of an inflammable particle can be manufactured with sufficient productivity.

(vi) By using together energization heating and the heat tracing at a side heater, and sintering a honeycomb configuration Plastic solid again, even if it performs rapid temperature-up heating, a more homogeneous honeycomb structure object can be manufactured.

(vii) According to the heating apparatus of this invention, setting out of heating conditions is easy and the equipment which can heat-treat a processed material to homogeneity is offered.

[Translation done.]

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejje](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje)

2006/09/06

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejje](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje)

2006/09/06

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

## [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the approximate account Fig. of the heating apparatus of this invention.

## [Description of Notations]

- 1 Heat-treatment Room
- 2 Processed Material
- 3 Up Electrode
- 4 Lower Electrode
- 5 Sight Tube
- 6 Temperature Measurement Meter
- 7 Automatic Controller
- 8 Thyristor
- 9 Transformer
- 10 Side Heater
- 11 Sight Tube
- 12 Temperature Measurement Meter
- 13 Automatic Controller
- 14 Thyristor
- 15 Transformer
- 16 Electrode Lifting Device

[Translation done.]



## HONEYCOMB STRUCTURE, ITS MANUFACTURE AND APPLICATION, AND HEATING DEVICE

Publication number: JP10052618

Publication date: 1998-02-24

Inventor: OGAWA MITSUSHIGE; IMAMURA YASUO

Applicant: DENKI KAGAKU KOGYO KK

Classification:

- international: *F01N3/02; B01D39/20; B01D46/00; B01D46/42; C04B35/565; C04B35/584; C04B35/64; F01N3/02; B01D39/20; B01D46/00; B01D46/42; C04B35/565; C04B35/584; C04B35/64; (IPC1-7): B01D46/00; B01D39/20; B01D46/42; C04B35/565; C04B35/584; C04B35/64; F01N3/02*

- european:

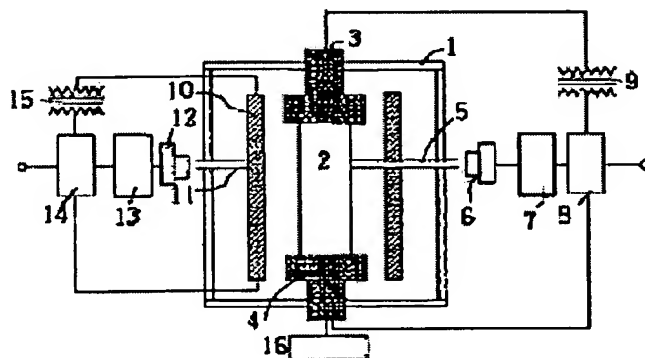
Application number: JP19960170958 19960701

Priority number(s): JP19960170958 19960701; JP19950213537 19950822; JP19960012145 19960126; JP19960139860 19960603

Report a data error here

### Abstract of JP10052618

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a honeycomb structure with high collecting effects on a fine combustible particle, especially to provide a diesel particulate filter.  
**SOLUTION:** This honeycomb structure has the surface roughness of a cell wall surface of  $30\mu\text{m}$  or more in terms of 10-point mean roughness ( $R_z$ ). The diesel particulate filter is constituted of this honeycomb structure. In addition, the heating device comprises a pair of electrodes 3, 4 for energizing a material to be treated 2 and a side heater 10 for heating the material externally on the lateral faces of the paired electrodes 3, 4, arranged in a thermally treating chamber. The paired electrodes 3, 4 and the side heater 10 are connected to their own power supply control devices, respectively.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-52618

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月24日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 46/00	3 0 2		B 0 1 D 46/00	3 0 2
39/20			39/20	D
46/42		9729-4D	46/42	B
C 0 4 B 35/565			F 0 1 N 3/02	3 0 1 D
35/584				3 4 1 J

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-170958

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月1日

(31) 優先権主張番号 特願平7-213537

(32) 優先日 平7(1995) 8月22日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平8-12145

(32) 優先日 平8(1996) 1月26日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平8-139860

(32) 優先日 平8(1996) 6月3日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(72) 発明者 小川 充茂

福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社大牟田工場内

(72) 発明者 今村 保男

福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社大牟田工場内

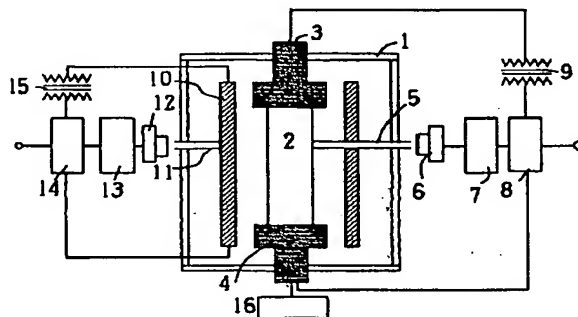
(54) 【発明の名称】 ハニカム構造体とその製造方法及び用途、並びに加熱装置

## (57) 【要約】

【課題】可燃性微粒子の捕集効果に優れたハニカム構造体特にディーゼルバティキュレートフィルタを提供すること。

【解決手段】ハニカム構造体のセル壁表面の表面粗さが10点平均粗さ(Rz)で30μm以上であることを特徴とするハニカム構造体。このようなハニカム構造体で構成されてなるディーゼルバティキュレートフィルタ。

被処理物(2)に通電するための一対の電極(3)及び(4)と、この一対の電極の側面には上記被処理物を外部加熱するためのサイドヒーター(10)とが、加熱処理室(1)内に配置されてなり、上記一対の電極及び上記サイドヒーターはそれぞれの供給電力制御装置に接続されてなることを特徴とする加熱装置。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ハニカム構造体のセル壁表面の表面粗さが10点平均粗さ(Rz)で30μm以上であることを特徴とするハニカム構造体。

【請求項2】 ハニカム構造体のセル壁表面における開気孔径が20μm以上であることを特徴とする請求項1記載のハニカム構造体。

【請求項3】 セル壁の平均気孔径が10～40μm、セル壁の気孔率が40%以上であることを特徴とする請求項2記載のハニカム構造体。

【請求項4】 ハニカム構造体の材質がアルミナ質、コーディエライト質、ムライト質、窒化珪素質又は窒化アルミニウム質であることを特徴とする請求項1、2又は3記載のハニカム構造体。

【請求項5】 ハニカム構造体の材質が炭化珪素質であることを特徴とする請求項1、2又は3記載のハニカム構造体。

【請求項6】 請求項5記載のハニカム構造体で構成されてなることを特徴とするディーゼルバティキュレートフィルタ。

【請求項7】 導電性材料でハニカム形状の成形体を成形し、それを非酸化性雰囲気中、ハニカム貫通孔の軸方向に通電し加熱焼結することを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

【請求項8】 ハニカム形状成形体の側面から更にサイドヒーターにより外部加熱することを特徴とする請求項7記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項9】 ハニカム形状成形体外表面とサイドヒーターとの温度差が±10%以内にして加熱焼結することを特徴とする請求項8記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項10】 ハニカム形状成形体の材質がアルミナ質、コーディエライト質、ムライト質、窒化珪素質又は窒化アルミニウム質であることを特徴とする請求項7、8又は9記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項11】 ハニカム形状成形体の材質が炭化珪素質であることを特徴とする請求項7、8又は9記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項12】 ハニカム形状成形体が、炭化珪素粉末20～80重量%、残部が実質的に窒化珪素粉末と炭素質物質からなり、しかも炭素質物質の炭素分に対する窒化珪素粉末の珪素分のモル比(Si/C)が0.5～1.5であり、それを温度1600℃以上で焼成することを特徴とする請求項7、8又は9記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項13】 ハニカム形状成形体が、炭化珪素粉末20～80重量%、残部が実質的に窒化珪素粉末、酸化珪素粉末及び炭素質物質からなり、しかも酸化珪素粉末の平均粒径が1μm以下でその割合が窒化珪素粉末100重量部に対し5～30重量部、炭素質物質の割合が該

炭素質物質の炭素分に対する窒化珪素粉末と酸化珪素粉末の全珪素分のモル比(Si/C)が0.5～1.5であり、それを温度1600℃以上で焼成することを特徴とする請求項7、8又は9記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項14】 請求項13に記載のハニカム形状成形体を通電加熱を行うことなく温度1600℃以上で外部加熱を行って焼結させることを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

10 【請求項15】 被処理物(2)に通電するための一対の電極(3)及び(4)と、この一対の電極の側面には上記被処理物を外部加熱するためのサイドヒーター(10)とが、加熱処理室(1)内に配置されてなり、上記一対の電極及び上記サイドヒーターはそれぞれの供給電力制御装置に接続されてなることを特徴とする加熱装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ハニカム構造体とその製造方法及び炭化珪素質ハニカム構造体で構成されてなるディーゼルバティキュレートフィルタ、並びにハニカム構造体の製造に適用できる加熱装置に関する。

【0002】

【従来の技術】有害物質とされる煤などの可燃性微粒子を排気ガスから捕集するフィルタ、例えばディーゼルエンジンの排気ガスに含まれる可燃性微粒子を捕集するディーゼルバティキュレートフィルタ(以下、「DPF」という。)としては、コーディエライト又は炭化珪素を主成分とするハニカム構造体が提案されている。その構造は、入口端面から出口端面に延びる多数の貫通孔を有する多孔質セラミックス構造体からなっており、その多数の貫通孔はセル壁と呼ばれる多孔質壁で隔てられており、またその多数の貫通孔の入口端面と出口端面は市松模様交互に封止され、入口端面が封止された貫通孔は出口端面で開放され、入口端面が開放された貫通孔は出口端面で封止されているものである。そして、このDPFは、ディーゼル機関の排気ガス系統の一部として取り付けられ、入口端面の開放された貫通孔から排気ガスが流入し、セル壁を通過する際に可燃性微粒子が捕集され、可燃性微粒子を含まない排気ガスとなって出口端面の開放された貫通孔から流出する。従って、セル壁は、可燃性微粒子を含む排気ガスが容易に通過することができ、可燃性微粒子の殆ど又は全てを捕集するのに適した気孔径及び気孔率を有していることが必要である。

【0003】DPFのセル壁に一定量の可燃性微粒子が捕集されると、セル壁が目詰まりを起こし通気抵抗が増大するのでそれを定期的に除去しDPFを再生する必要がある。特に、ディーゼル機関等の排気ガスには多量の可燃性微粒子が含まれるので大型のDPFが使用され、再生間隔もある程度調整されている。

【0004】DPFの再生方法としては、バーナの燃焼ガスを直接噴射して可燃性微粒子を焼失させる方法、ニクロム線ヒータ等の発熱金属層とDPFを組み合わせて加熱焼却する方法、導電性材料で構成されたDPFに直接通電して自己発熱させ可燃性微粒子を焼失させる方法、等がある。しかしながら、このような再生が頻繁に繰り返されると、DPFは熱疲労により機械的強度が低下し、特に大型のDPFでは燃焼によって温度勾配が大きくなるため、熱応力による割れが発生しやすく、また可燃性微粒子の捕集むらにより局所的な発熱が生じ溶損割れが発生したりする問題がある。

【0005】従来、セル壁の気孔特性と可燃性微粒子の捕集及び焼却の観点にたつた発明としては、特公平5-77442号公報(USP第4,297,140号明細書)には、ハニカム構造体のセル壁において、オープンポロシティの容積及びオープンポロシティを形成する気孔の平均直径が、座標上において点1-G-5-2-3-4

(但し、点1:オープンポロシティ58.5%,平均気孔径1 $\mu$ m、点G:オープンポロシティ46.8%,平均気孔径12 $\mu$ m、点5:オープンポロシティ39.5%,平均気孔径15 $\mu$ m、点2:オープンポロシティ33.0%,平均気孔径15 $\mu$ m、点3:オープンポロシティ52.5%,平均気孔径20 $\mu$ m、点4:オープンポロシティ90.0%,平均気孔径1 $\mu$ mを有する)を結ぶ境界線によって限定される帯域内にあるDPFが開示されている。また、特開昭61-83689号公報には、薄い隔壁を隔てて軸方向に多数の貫通孔が隣接している炭化珪素質ハニカム構造体において、該隔壁を平均アスペクト比2~50の板状結晶を主体とした三次元網目構造のものが開示されている。

【0006】更には、ハニカム端面の目封じ方法については多くの先行技術があり、例えば特開昭57-7215号公報(USP第4,293,357号明細書)、特開昭58-37480号公報(USP第4,557,773号明細書、USP第4,573,896号明細書)には、ハニカム端面にフィルム等を貼り付けた後、目封じする貫通孔にあたる部分に穴を開けるか、又はあらかじめ穴の開いたフィルムをハニカム端面に貼り付けた後、この穴をハニカム端面において封止材により目封じすることが開示されている。

【0007】しかしながら、上記先行技術には、セル壁に形成される気孔の開口部における大きさ(すなわちセル壁表面の開気孔径)、ないしはセル壁の表面粗さとセル壁表面の開気孔径が及ぼしている可燃性微粒子の捕集効果については全く言及がない。従って、従来のDPFでは可燃性微粒子の捕集効果が十分でなく、また容易に目詰まりを起こすのでコンパクト化することが困難であった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、セル

壁の表面性状を制御することによって可燃性微粒子の捕集効果を高めることのできるハニカム構造体を提供することである。本発明の他の目的は、そのような可燃性微粒子の捕集効果に優れる均質なハニカム構造体をクラックや溶損等を起こすことなく、生産性よく製造する方法を提供することである。更に本発明の別の目的は、DPFの材質を炭化珪素質とすると共に、セル壁の表面性状を制御することによって可燃性微粒子の捕集効果を一段と高め、もってコンパクト化と再生サイクルの短縮を行うことのできる高性能なDPFを提供することである。更に本発明の他の目的は、高速昇温加熱を行っても均一な温度分布かつ安定した条件で導電性成形体を焼結することのできる導電性焼結体の製造方法及び加熱装置を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、以下のとおりである。

(請求項1)ハニカム構造体のセル壁表面の表面粗さが10点平均粗さ(Rz)で30 $\mu$ m以上であることを特徴とするハニカム構造体。

(請求項2)ハニカム構造体のセル壁表面における開気孔径が20 $\mu$ m以上であることを特徴とする請求項1記載のハニカム構造体。

(請求項3)セル壁の平均気孔径が10~40 $\mu$ m、セル壁の気孔率が40%以上であることを特徴とする請求項2記載のハニカム構造体。

(請求項4)ハニカム構造体の材質がアルミナ質、コーディエライト質、ムライト質、窒化珪素質又は窒化アルミニウム質であることを特徴とする請求項1、2又は3記載のハニカム構造体。

(請求項5)ハニカム構造体の材質が炭化珪素質であることを特徴とする請求項1、2又は3記載のハニカム構造体。

(請求項6)請求項5記載のハニカム構造体で構成されてなることを特徴とするディーゼルパティキュレートフィルタ。

(請求項7)導電性材料でハニカム形状の成形体を成形し、それを非酸化性雰囲気中、ハニカム貫通孔の軸方向に通電し加熱焼結することを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

(請求項8)ハニカム形状成形体の側面から更にサイドヒーターにより外部加熱することを特徴とする請求項7記載のハニカム構造体の製造方法。

(請求項9)ハニカム形状成形体外表面とサイドヒーターとの温度差が $\pm 10\%$ 以内にして加熱焼結することを特徴とする請求項8記載のハニカム構造体の製造方法。

(請求項10)ハニカム形状成形体の材質がアルミナ質、コーディエライト質、ムライト質、窒化珪素質又は窒化アルミニウム質であることを特徴とする請求項7、8又は9記載のハニカム構造体の製造方法。

(請求項11) ハニカム形状成形体の材質が炭化珪素質であることを特徴とする請求項7、8又は9記載のハニカム構造体の製造方法。

(請求項12) ハニカム形状成形体が、炭化珪素粉末20～80重量%、残部が実質的に窒化珪素粉末と炭素質物質からなり、しかも炭素質物質の炭素分に対する窒化珪素粉末の珪素分のモル比(Si/C)が0.5～1.5であり、それを温度1600℃以上で焼成することを特徴とする請求項7、8又は9記載のハニカム構造体の製造方法。

(請求項13) ハニカム形状成形体が、炭化珪素粉末20～80重量%、残部が実質的に窒化珪素粉末、酸化珪素粉末及び炭素質物質からなり、しかも酸化珪素粉末の平均粒径が1μm以下でその割合が窒化珪素粉末100重量部に対し5～30重量部、炭素質物質の割合が該炭素質物質の炭素分に対する窒化珪素粉末と酸化珪素粉末の全珪素分のモル比(Si/C)が0.5～1.5であり、それを温度1600℃以上で焼成することを特徴とする請求項7、8又は9記載のハニカム構造体の製造方法。

(請求項14) 請求項13に記載のハニカム形状成形体を通電加熱を行うことなく温度1600℃以上で外部加熱を行って焼結させることを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

(請求項15) 被処理物(2)に通電するための一対の電極(3)及び(4)と、この一対の電極の側面には上記被処理物を外部加熱するためのサイドヒーター(10)とが、加熱処理室(1)内に配置されてなり、上記一対の電極及び上記サイドヒーターはそれぞれの供給電力制御装置に接続されてなることを特徴とする加熱装置。

【0010】以下、更に詳しく本発明について説明する。

【0011】本発明のハニカム構造体において、その材質としてはAl、Cr、Ni等の金属、炭化珪素、窒化アルミニウム、窒化珪素、アルミナ、コーディエライト、ムライト等のセラミックス、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni、B<sub>2</sub>C/Fe等のサーメットである。これらの中でも炭化珪素は優れた耐熱性を有し、しかもその多孔質体は複雑な状態で絡み合った結晶粒子の間隙に気孔が形成された構造を有するので、通気抵抗が小さく可燃性微粒子の捕集効率が高くなるので好適である。

【0012】本発明のハニカム構造体において、セル壁の表面粗さを10点平均粗さ(Rz)で30μm以上好ましくは40～300μmとしたのは、セル壁の表面粗さは可燃性微粒子の捕集量と密接に関係しており、30μm未満では可燃性微粒子の捕集量が增大しないからである。セル壁の表面粗さの上限については特に制限はないが強度を考慮し300μm以下であることが好ましい。

【0013】本発明においては、上記表面粗さを有するハニカム構造体であっても、セル壁に形成される気孔の大きさが制御されていることが好ましい。すなわち、本発明においては、セル壁表面における開気孔径すなわち気孔の開口部における大きさが20μm以上特に20～50μmであることが好ましい。このセル壁表面の開気孔径が20μm未満であると、可燃性微粒子はディーゼルエンジンのオイル成分等が凝集したものであって付着力が強いため、わずかな付着によっても容易に目詰まりを起こす。セル壁表面の開気孔径の上限については特に制限はないが、あまり大きくなると微粒子が通過し捕集効率が低下するので、強度を考慮した好ましい開気孔径の上限は50μm以下である。

【0014】本発明でいうセル壁表面の開気孔径とは、実施例にその測定方法を詳述するように、走査電子顕微鏡でセル壁表面を観察し、画像解析により求めた平均径をいう。

【0015】本発明のハニカム構造体においては、セル壁に形成される気孔の平均気孔径と気孔率については特に制限はない。しかし、セル壁の気孔率については40%以上特に50～70%が好ましく、また平均気孔径については10～40μmであることが好ましい。セル壁の気孔率が40%未満では通気抵抗が高くなり、また70%をこえると強度が低下する。また、セル壁の平均気孔径が10μm未満ではセル壁内部で可燃性微粒子が目詰まりしやすくなり、また40μmをこえると強度が低下する。

【0016】本発明におけるセル壁の平均気孔径とは、実施例にその測定方法を詳述するように、水銀圧入法により求めたものをいう。

【0017】本発明のハニカム構造体の用途としては、導電性ハニカム構造体の場合には、DPFの他、ダクトヒーター、大型ドライヤーの熱風発生用ヒーター、更には暖房機器、調理機器、乾燥機器、焼成炉等の各種ヒーターをあげることができる。また、本発明のハニカム構造体は、排ガス浄化用触媒担体等として使用することができる。

【0018】本発明の炭化珪素質ハニカム構造体からなるDPFは、可燃性微粒子の捕集量が増大し、またその焼却が容易となるので溶損割れが激減する。本発明のDPFは、本発明のハニカム構造体のハニカム貫通孔をその両端面で目封じすることによって製造することができる。その目封じ法については、上記先行技術文献に記載された方法や、本出願人と同一の出願に係る特願平7-171080号明細書に記載された方法等によって行うことができる。

【0019】次に、本発明のハニカム構造体の製造方法について説明する。

【0020】本発明のハニカム構造体の製造方法は、導電性材料でハニカム形状成形体を成し、それを非酸化性

雰囲気下、ハニカム貫通孔の軸方向に通電して加熱焼結することが特徴である。本発明のような通電焼結を行うことによって、外部加熱焼結を行う方法に比べて短時間で焼結することができる。しかも、ハニカム貫通孔の軸方向に電流を流すことによってセル壁が自己発熱をし、それによって焼結が進行するので、自由エネルギーの大きい表面近傍の結晶粒子が優先的に焼結させることができ、その際の粒成長によってセル壁の表面粗さを粗くすることができる。焼結時の雰囲気については、酸化によって導電性材料の導電性が失われないように、窒素、アルゴン等の非酸化性雰囲気で行う必要がある。

【0021】本発明で使用される導電性を有するハニカム形状成形体は、その室温における抵抗が $100\Omega$ 以下特に $10^{-1}\sim 10^2\Omega$ であるものが好ましく、そのような成形体を用いることによって数V～50V程度の低電圧で発熱し焼結することが可能となる。ハニカム形状成形体の材質を例示すれば、炭化チタン、窒化チタン、ほう化チタン、珪化モリブデン等の導電性セラミックス、その前駆物質である例えば金属チタン粉末とカーボンの混合粉末などである。更には、非導電性のセラミックスを使用することもでき、その場合には通電焼結を行うために導電性付与剤の添加が必要となり、それには炭素質物質が好適である。炭素質物質は、焼結後に酸化性雰囲気中で熱処理することによって容易に除去することができ、またその添加量及び粒度を調節することによって、ハニカム構造体の気孔率、気孔径及び表面粗さを制御することができる。なお、非導電性のセラミックスとしては、例えばアルミナ、コーディエライト、ムライト等の酸化物系セラミックス、例えば窒化珪素、窒化アルミニウム、炭化珪素等の非酸化物系セラミックスを使用することができる。

【0022】上記ハニカム形状成形体の材質にあっても、DPFとしては炭化珪素質が最適であるので、以下、炭化珪素質ハニカム構造体の製造方法について、更に詳しく説明する。

【0023】本発明の炭化珪素質ハニカム構造体は、炭化珪素粉末、窒化珪素粉末及び炭素質物質の所定量を含む混合物をハニカム形状の成形体に成形し、それを反応焼結させることによって製造することができる。このようなハニカム形状成形体を使用することの利点は、この成形体は室温における抵抗が $100\Omega$ 以下特に $10^{-1}\sim 10^2\Omega$ 程度の適当な導電性を有するために通電焼結が可能であること、炭化珪素粉末の添加量及び粒度を調整することによってハニカム構造体の気孔率と気孔径を制御することが可能となること、更には反応焼結時の結晶粒子の発達を制御することによって表面粗さを粗くすることができることであり、このような利点によって可燃性微粒子の捕集効果が大きくしかも高強度のDPFを製造することができる。

【0024】本発明で使用される炭化珪素粉末の平均粒

径は、 $50\mu\text{m}$ 以下特に $10\sim 50\mu\text{m}$ が好ましい。 $10\mu\text{m}$ よりも小さいとセル壁の平均気孔径が小さくなり、 $50\mu\text{m}$ をこえると強度が低下する。また、窒化珪素粉末の粒径は、成形性及び炭化反応性の点から $100\mu\text{m}$ 以下特に $50\mu\text{m}$ 以下が好ましい。炭素質物質としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛等の遊離炭素の他、フェノール、フラン、ポリイミド等のように熱分解をして炭素となる有機樹脂等が使用される。遊離炭素の平均粒径は $10\mu\text{m}$ 以下特に $1\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

【0025】炭化珪素粉末、窒化珪素粉末及び炭素質物質からなる混合物の各成分の割合は、炭化珪素粉末20～80重量%、残部80～20重量%が実質的に窒化珪素粉末及び炭素質物質である。そして、窒化珪素粉末と炭素質物質の割合については、炭素質物質の炭素分に対する窒化珪素の珪素分のモル比(Si/C)が0.5～1.5であることが好ましい。炭化珪素粉末は、反応焼結における骨材となるもので、20重量%より少ないと強度が低下し、80重量%をこえるとハニカム形状成形体の抵抗が高くなり通電焼結が困難となり、しかもセル壁表面の開気孔径が小さくなる。一方、Si/Cモル比が0.5よりも小さいと残存する炭素によって炭化生成する炭化珪素の粒成長が阻害されてセル壁の平均気孔径が小さくなる。また、Si/Cモル比が1.5よりも大きいと窒化珪素の分解によって生成した未反応の珪素分が多くなり、強度が低下すると共に、高速昇温加熱を行った場合に未反応珪素分が溶融・軟化して焼結割れを起こす。

【0026】更に本発明においては、上記混合物において、窒化珪素粉末の一部を酸化珪素粉末に置換されていることが好ましい。これによって、セル壁表面の開気孔径を $20\mu\text{m}$ 以上に大きくすることが容易となる。しかも、通電加熱焼結を行わなくても、外部加熱焼結を行うだけで、可燃性微粒子の捕集効果に優れたハニカム構造体を製造することができる。

【0027】ここで、酸化珪素粉末の割合は、窒化珪素粉末100重量部に対して5～30重量部であることが好ましい。5重量部未満ではセル壁表面の開気孔径を $20\mu\text{m}$ 以上に大きくする効果が乏しくなる。また、30重量部を越えるとセル壁の気孔率が高くなりすぎて強度が低下し、また急速昇温焼成においては、炭素質物質との反応により大量のCOガスが急激に発生して焼結割れが起こる。

【0028】また、酸化珪素粉末の平均粒径は $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、これによってセル壁表面の開気孔径を大きくする効果が助長される。すなわち、本発明においては、上記混合物にバインダーと水を配合して混練物を調製し、それを金型から高压で押出してハニカム形状の成形体に成形されるものであるが、その際、金型表面を通過する混練物は、金型との摩擦を緩和しよう

として流動性の高い微粉末が偏析する性質がある。本発明では、この性質を利用したものであり、平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の酸化珪素粉末をセル壁表面近傍に偏析させ、焼成の際にそれと炭素質物質とを優先的に反応させることによってCOガスを発生させ、それによってセル壁表面の開気孔径を大きくすることができるものである。

【0029】本発明のように、窒化珪素粉末の一部を酸化珪素粉末に置換された混合物を使用する態様においては、炭素質物質の割合は、該炭素質物質の炭素分に対し、窒化珪素粉末及び酸化珪素粉末中の全珪素分のモル比(Si/C)が0.5~1.5となる割合とすることが好ましい。

【0030】混合物の調整は、乾式、湿式混合等の均一に混合できる方法であれば何れの方法でも採用することができる。混合物を押出成形するために、混合物に適量の水と、メチルセルロース、ポリビニルアルコール等の有機バインダーが配合されて混練物が調製される。

【0031】次いで、混練物は所望形状のハニカム成形体に押出成形され、通常は乾燥、目封じ工程を経て加熱焼結される。加熱焼結は、窒素、アルゴン等の非酸化性雰囲気下、ハニカム貫通孔の軸方向に直接通電して行われる。しかし、窒化珪素粉末の一部を酸化珪素粉末に置換された混合物を使用する場合には、望ましいことではあるが必ずしも通電加熱は必要でなく、従来の外部加熱を行うことによって焼結させることができる。

【0032】通電加熱は、カーボン、炭化珪素、珪化モリブデン、金属等の一対の電極にハニカム形状成形体の両端面を面圧 $20\sim500\text{g}/\text{cm}^2$ で押さえセットしてから行われる。この場合、ハニカム形状成形体と電極との接触面における接触抵抗を少なくするために、ハニカム形状成形体との反応性の小さい導電性ファイバーや粉末を介在させることが好ましい。また、通電加熱焼結の際に、ハニカム形状成形体から熱が放出するのを抑えるため、熱遮蔽効果が大きく熱反射性に優れたグラファイトボード等でハニカム形状成形体の側面を断熱することが好ましい。

【0033】焼成温度は、 $1600^\circ\text{C}$ 以上特に $1800^\circ\text{C}\sim2500^\circ\text{C}$ であることが好ましい。焼成温度が $1600^\circ\text{C}$ 未満では、未反応の窒化珪素及び炭素質物質が残存するために耐熱性が低下し、また炭化珪素の粒成長も不十分となってセル壁の表面粗さやセル壁表面の開気孔径が十分に増大しなくなる。一方、焼成温度が $2500^\circ\text{C}$ をこえると結晶転移や溶融等が生じ、極端な粒成長により強度が低下する。

【0034】本発明においては、ハニカム形状成形体を加熱焼結する際、図1に示されるように、上記通電加熱と共に、更にハニカム形状成形体の側面からサイドヒーターによって外部加熱を行うことが好ましい。外部加熱は、ハニカム形状成形体の外表面とサイドヒーターとの温度差が $\pm 10\%$ 以内特に $\pm 5\%$ 以内になるように行う

ことが好ましく、それには電極及び/又はサイドヒーターへの供給電力を調整しながら行われる。このような外部加熱によって、ハニカム形状成形体の放熱を効率よく抑制することができ、均一な温度分布で加熱することが可能となるので、高速昇温加熱を行っても均質でクラックや溶損のないハニカム構造体を容易に製造することができる。

【0035】従来の炭化珪素質ハニカム構造体は、炭化珪素粉末それ自体又は炭化珪素粉末と焼結助剤との混合物を焼結して製造されたものであるもので、本発明のようなセル壁表面の開気孔径と表面粗さをもったものとはならない。

【0036】次に、本発明の加熱装置について説明する。本発明の加熱装置は、通電加熱とサイドヒーターによる外部加熱とを併用して被処理物を加熱処理する際に使用されるものであり、被処理物が導電性材料で成形されたハニカム形状成形体である場合に本発明のハニカム構造体を製造することができる。

【0037】本発明の加熱装置を図1に従って説明する。図1は本発明の加熱装置の概略説明図であり、加熱処理室(1)内に、被処理物(2)に直接通電するための上部電極(3)及び下部電極(4)からなる一対の電極と、上記被処理物をその側面から外部加熱するためのサイドヒーター(10)とが配置されており、この一対の電極とサイドヒーターはそれぞれの供給電力制御装置〔(5~9)、(11~15)〕に接続されており、上記下部電極は電極昇降装置(16)により昇降することを表している。

【0038】被処理物は下部電極にセットされ、空気圧、油圧式等の電極昇降装置(16)により下部電極が上昇し、被処理物の上端面を上部電極に押し付けられて通電される。被処理物の温度は測温管(5)を通じて測温計(6)によって測定され、それをもとにして調節計(7)が作動し、PID制御の出力が指令値信号として制御回路に供給され、サイリスタ(8)の出力がその指令値信号に一致するように制御され、電圧電流調整用トランス(9)を経て被処理物に通電される。

【0039】一方、サイドヒーターは、被処理物の側壁部近傍に設けられており、その温度は測温管(11)を通じて測温計(12)によって測定される。そして、上記被処理物の温度制御の場合と同様にして、その温度測定値をもとにして調節計(13)が作動し、PID制御の出力が指令値信号として制御回路に供給され、サイリスタ(14)の出力がその指令値信号に一致するように制御され、電圧電流調整用トランス(15)を経てサイドヒーターに通電される。

【0040】このように、被処理物を通電加熱とサイドヒーターによる外部加熱を行うことによって被処理物の放熱を効率的に抑制することができ、高速昇温加熱を行っても均一な温度分布で加熱することが可能となる。ま



た、一对の電極とサイドヒーターのそれぞれの供給電力制御装置は、被処理物の形状に応じた放熱量の変化や、被処理物の構成材料に応じた抵抗/温度特性の昇温変化にもとづいて、均一な温度分布で加熱をすることができるよう設計されているので、昇温速度や加熱処理時間を精密に制御し、終始安定した状態で加熱処理をすることができる。

【0041】上部電極及び下部電極の材質については、カーボン、炭化珪素、珪化モリブデン、金属等の導電性材料を使用することができるが、電極部の発熱を抑制す10 るため、被処理物よりも熱容量を大きくすることが好ましい。

【0042】サイドヒーターは、被処理物の側壁に対し平行に設置することが好ましく、また被処理物の側壁から50mm以内特に20mm以内に設置することが好ましい。また、サイドヒーターの形状については、棒状、面状等のように被処理物の側壁に均一に熱が拡散できるような形状が好ましい。特に、均一加熱とサイドヒーターの消費電力の点から、面状のサイドヒーターを用い、20 被処理物の側壁を完全に取り囲むように設置することが好ましい。

【0043】サイドヒーターの材質については、カーボン、炭化珪素、珪化モリブデン、金属等の発熱体を使用することができるが、消費電力が少なくし、昇温速度を速くするために、熱容量や抵抗/温度特性の変化が小さな相対密度1~2g/cm<sup>3</sup>のカーボン成形ボードが最適である。

【0044】

【実施例】以下、実施例、比較例、参考例をあげて更に具体的に本発明を説明する。

\* 30

\*【0045】(実施例1~3 比較例1~3)本例は、通電加熱焼結を行ってアルミナ質ハニカム構造体を製造した例である。

【0046】アルミナ粉末(平均粒径30μm)と黒鉛粉末(平均粒径10~150μm)を表1に示す割合とした混合物100重量部に対し、水20重量部、バインダーとしてメチルセルロース8重量部を配合しヘンシェル混合機で10分間混合して混練物を調製した。

【0047】次いで、この混練物を真空押出成形機を用い、成形圧力80kg/cm<sup>2</sup>の条件で、外径寸法□100mm、セル寸法2.0mm、壁厚0.4mmのハニカム形状に押出成形してから、長さ100mmに切断した。得られたハニカム形状成形体を乾燥後、窒素雰囲気中、450℃×1Hrの脱脂を行ってから通電加熱焼結をした。

【0048】通電加熱焼結は、ハニカム形状成形体の貫通孔の両端をカーボン電極で100g/cm<sup>2</sup>の圧力で押さえ軸方向に最大2000Aの電流を流し、窒素雰囲気中、50℃/minの昇温速度で表1に示す焼結温度まで昇温し、2分間保持することによって行った。得られた焼結体は、大気中900×3Hrの酸化処理を行い残存する黒鉛を焼失させてハニカム構造体を製造した。

【0049】なお、比較例2は、ハニカム貫通孔の軸に垂直方向に電流を流し通電焼結を行ったものであり、比較例3は、ハニカム形状成形体の脱脂体を黒鉛坩堝内に設置し、アルゴン雰囲気中、10℃/minの昇温速度で黒鉛坩堝を高周波誘導加熱炉で加熱したものである。

【0050】

【表1】

		混合物(重量%)		ハニカム形状成形体の抵抗(Ω)	焼結温度(℃)
		アルミナ	黒鉛		
実施例	1	70	30	2.5	1650
	2	60	40	0.5	1650
	3	50	50	0.1	1650
比較例	1	100	0	>10 <sup>6</sup>	昇温不可
	2	60	40	0.5	1650
	3	60	40	0.5	1650

【0051】得られたハニカム構造体について、後述に従う特性を測定した。但し、比較例2については、通電方向に対する多孔質壁面の表面性状が大きく異なるため、圧力損失、微粒子捕集性能及び表面粗さの評価は、

通電方向に対して平行面及び垂直面について行いそれを平均化した。それらの結果を表2に示す。

【0052】

【表2】

		ハニカム構造体のセル壁特性			微粒子捕集性能		ハニカム構造体	
		気孔率 (%)	平均 気孔径 ( $\mu\text{m}$ )	表面粗さ Rz ( $\mu\text{m}$ )	初期圧 力損失 (mmHg)	カーボン 堆積量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	強度 (MPa)	比抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
実 施 例	1	52	16	38	65	30	2.8	$>10^4$
	2	63	18	45	59	39	2.1	$>10^4$
	3	74	22	58	48	57	1.8	$>10^4$
比 較 例	1	—	—	—	—	—	—	—
	2	59	16	25	62	19	0.7	$>10^4$
	3	62	18	8	73	17	1.4	$>10^4$

【0053】表2から明らかなように、ハニカム構造体のセル壁の表面粗さ(Rz)を $30\mu\text{m}$ 以上とすることによって、可燃性微粒子の捕集性能に優れたアルミナ質DPFとなる。

【0054】(実施例4～12 比較例4～8)本例は、通電加熱焼結を行って炭化珪素質ハニカム構造体を製造した例である。

【0055】炭化珪素粉末(平均粒径 $30\mu\text{m}$ )、窒化珪素粉末(平均粒径 $25\mu\text{m}$ )及びカーボンブラック(平均粒径 $80\text{nm}$ )を表3に示す割合とした混合物を\*

\*使用し、表3に示す焼結温度まで $50^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温したこと以外は実施例1同様にしてハニカム構造体を製造した。なお、比較例7は比較例2と同様にしてハニカム貫通孔の軸に垂直方向に電流を流し通電焼結を行ったものであり、比較例8は比較例3と同様にして高周波誘導加熱炉で焼結したものである。また、比較例7の特性は比較例2と同様の方法で評価した。それらの結果を表4に示す。

【0056】

【表3】

		混合物(重量%)			Si/C モル比	ハニカム形状 成形体の抵抗 ( $\Omega$ )	焼結温度 ( $^\circ\text{C}$ )
		炭化珪素	窒化珪素	カーボンブラック			
実 施 例	4	20	63.6	16.4	1.0	0.5	1800
	5	40	47.7	12.3	1.0	0.7	2000
	6	60	31.8	8.2	1.0	0.7	2200
	7	80	15.9	4.1	1.0	95	2300
	8	40	39.6	20.4	0.5	0.2	2000
	9	40	51.2	8.8	1.5	0.7	1600
	10	60	32.9	7.1	1.2	1.0	1800
	11	40	45.4	14.6	0.8	0.7	2300
	12	60	31.8	8.2	1.0	0.7	2400
	13	60	31.8	8.2	1.0	0.7	2400
比 較 例	4	15	67.6	17.4	1.0	0.5	1800
	5	85	11.9	3.1	1.0	$>10^3$	昇温不可
	6	40	47.7	12.3	1.0	0.7	1500
	7	40	47.7	12.3	1.0	0.6	2000
	8	40	47.7	12.3	1.0	0.6	2000

【0057】

\* \* 【表4】

		ハニカム構造体のセル壁特性			微粒子捕集性能		ハニカム構造体	
		気孔率 (%)	平均 気孔径 ( $\mu\text{m}$ )	表面粗さ Rz ( $\mu\text{m}$ )	初期圧 力損失 (mmHg)	h-f 堆積量 ( $\text{g}/\text{m}^3$ )	強度 (MPa)	比抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
実 施 例	4	54	16	38	21	33	12.0	0.6
	5	50	18	85	12	43	10.5	0.4
	6	46	22	108	10	67	9.8	0.8
	7	43	24	179	7	89	6.5	1.1
	8	56	7	54	37	35	13.4	0.4
	9	49	16	33	18	36	11.2	1.2
	10	48	19	53	14	35	10.1	0.7
	11	53	24	238	9	93	7.9	1.1
	12	47	38	348	5	90	0.8	1.3
比 較 例	4	58	17	24	11	40	1.4	0.1
	5	—	—	—	—	—	—	—
	6	48	3	17	66	6	9.4	7.2
	7	52	9	19	40	9	1.9	1.9
	8	54	11	10	53	3	8.3	8.3

【0058】表3～表4から明らかなように、ハニカム構造体のセル壁の表面粗さ(Rz)を30 $\mu\text{m}$ 以上とすることによって、可燃性微粒子の捕集性能に優れた炭化珪素質DPFとなる。

【0059】(実施例13～15)本例は実施例4～12と同様にして通電加熱焼結を行って炭化珪素質ハニカム構造体を製造した例である。但し、実施例4～12と異なる点は、窒化珪素粉末の一部を酸化珪素粉末に置き※

※換えた混合物を使用したことである。

【0060】表5に示されるように窒化珪素粉末の一部を酸化珪素粉末(平均粒径0.5 $\mu\text{m}$ )に種々置き換え30た混合物を使用したこと以外は、実施例5と同様にしてハニカム構造体を製造し評価した。

【0061】

【表5】

		混合物(重量%)				Si/C モル比	ハニカム形 状成形体の 抵抗( $\Omega$ )
		炭化珪素	窒化珪素	酸化珪素	カーボンブラック		
実 施 例	5	40	47.7	0	12.3	1.0	0.7
	13	40	45.5	2.3	12.2	1.0	0.7
	14	40	43.6	4.3	12.1	1.0	0.7
	15	40	37.1	11.1	11.8	1.0	0.7

【0062】

【表6】

17

18

		ハニカム構造体のセル壁特性				微粒子捕集性能		ハニカム構造体	
		気孔率 (%)	平均気孔径 ( $\mu\text{m}$ )	表面粗さ $R_z$ ( $\mu\text{m}$ )	開気孔径 ( $\mu\text{m}$ )	初期圧力損失 ( $\text{mmHg}$ )	$\lambda$ - $\beta$ 堆積量 ( $\text{g}/\text{m}^3$ )	強度 ( $\text{MPa}$ )	比抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
実施例	5	50	18	85	17	12	43	10.5	0.4
	13	50	19	88	23	10	69	10.1	0.4
	14	51	20	94	25	8	85	9.7	0.5
	15	53	25	108	29	6	107	9.4	0.7

【0063】表5～表6から明らかなように、窒化珪素粉末の一部を適切量の酸化珪素粉末に置換した混合物を用いることによって、セル壁の表面粗さを低下させることなくセル壁表面における開気孔径を20 $\mu\text{m}$ 以上とすることができる。その結果、可燃性微粒子の捕集性能に一段と優れた炭化珪素質DPFを製造することができる。

【0064】（実施例16～19）本例は実施例5及び実施例14で製造されたハニカム形状成形体を図1に示される加熱装置を用い、通電加熱焼結を行うと共にその側面からサイドヒーターにより外部加熱を行って、炭化珪素質ハニカム構造体を製造した例である。

【0065】実施例5及び実施例14と同様にしてハニカム形状成形体を製造、乾燥、脱脂した後、それを一対

のカーボン製電極にセットし、窒素雰囲気下、表7に示される条件で通電加熱焼結を行うと共にその側面からサイドヒーターにより外部加熱を行ってハニカム構造体を製造した。このような操作を繰り返し行い各々10個のハニカム構造体を製造し、クラック発生率(%)と内部溶損発生率(%)を測定した。

20 【0066】更に、得られたハニカム構造体の均一性を評価するため、ハニカム端面から50～100mmの範囲内かつ側壁部から30mm以上の内面からサンプリングしたものを内部評価用サンプル、上記以外の部分からサンプリングしたものを外部評価用サンプルとし、諸特性を評価した。それらの結果を表7に示す。

【0067】

【表7】

実施例	5	16	17	14	18	19
ハニカム形状成形体の種類	実施例5と同じ			実施例14と同じ		
サイドヒーターによる外部加熱	無	有	有	無	有	有
昇温速度 (°C/min)	50	100	200	50	100	200
焼結温度 (°C)	2000	2000	2000	2000	2000	2000
保持時間 (min)	1	1	1	1	1	1
最大温度差 (%)	+15	+10	-5	+15	+10	-5
ハニカム構造体の特性	クラック発生率 (%)	0	0	0	0	0
	内部溶損発生率 (%)	0	0	0	0	0
	組成	内部 SiC 外部 SiC>>C	内部 SiC 外部 SiC	内部 SiC 外部 SiC	内部 SiC 外部 SiC>>C	内部 SiC 外部 SiC
	比抵抗 (Ω・cm)	内部 0.4 外部 0.6	内部 0.2 外部 0.2	内部 0.2 外部 0.3	内部 0.4 外部 0.5	内部 0.3 外部 0.3
	強度 (MPa)	内部 9.0 外部 12.0	内部 10.0 外部 10.5	内部 9.5 外部 10.0	内部 7.7 外部 11.7	内部 9.8 外部 9.7
	壁の表面粗さ (μm)	内部 95 外部 75	内部 97 外部 95	内部 95 外部 90	内部 95 外部 87	内部 95 外部 94
	壁表面の開気孔径 (μm)	内部 19 外部 15	内部 19 外部 19	内部 20 外部 19	内部 28 外部 23	内部 25 外部 25
	平均気孔径 (μm)	内部 19 外部 17	内部 20 外部 19	内部 19 外部 19	内部 20 外部 19	内部 20 外部 19

(注：最大温度差 (%) = (ハニカム形状成形体外表面温度 - サイドヒーター温度) × 100 / ハニカム形状成形体外表面温度)

【0068】表7に示されるように、通電加熱と外部加熱とを併用することによって（実施例16～19）、その併用を行わない場合（実施例5、実施例14）に比べて、製造されたハニカム構造体はその内部外部において均質なものとなることわかる。しかも、高速昇温加熱を行ってもクラック等の発生が認められない均質なハニカム構造体を製造することができた。

【0069】（参考例）実施例5において、ハニカム形状成形体の昇温速度を50°C/minから80°C/minに速めたところクラック発生率は10%であったが、クラック発生のないハニカム構造体の特性は実施例5と同等であった。

【0070】（実施例20～30 比較例9～16）本例は実施例13～15と同様にして窒化珪素粉末の一部

を酸化珪素粉末に置換した混合物を用いて炭化珪素質ハニカム構造体を製造した例である。但し、実施例13～15と異なる点は、本例では通電加熱焼結を行わないで外部加熱のみで焼結したことである。

【0071】炭化珪素粉末（平均粒径10μm）、窒化珪素粉末（平均粒径45μm）、表8の平均粒径を有する酸化珪素粉末及び黒鉛粉末（平均粒径10μm）を表8に示す割合とした混合物を用いてハニカム形状成形体を製造、乾燥、脱脂し、それを黒鉛坩堝に配置し、窒素雰囲気下、高周波誘導加熱炉で10°C/minの速度で表8に示す温度まで昇温して炭化珪素質ハニカム構造体を製造した。それらの結果を表9に示す。

【0072】

【表8】

		混合物 (重量%)				酸化珪素の平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	窒化珪素100重量部に対する酸化珪素 (重量部)	Si/Cモル比	焼結温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )
		炭化珪素	窒化珪素	酸化珪素	黒鉛				
実施例	20	20	53.4	10.7	15.9	0.3	20.0	1.0	1800
	21	40	40.1	8.0	11.9	0.5	20.0	1.0	2000
	22	80	13.3	2.7	4.0	1.0	20.0	1.0	2400
	23	40	40.1	8.0	11.9	0.03	20.0	1.0	2000
	24	40	45.5	2.3	12.2	0.3	5.0	1.0	2200
	25	40	37.1	11.1	11.8	0.5	30.0	1.0	2000
	26	40	33.4	6.7	19.9	0.3	20.0	0.5	2000
	27	40	42.9	8.6	8.5	0.3	20.0	1.5	1600
	28	40	40.1	8.0	11.9	0.3	20.0	1.0	2200
	29	40	40.1	8.0	11.9	0.3	20.0	1.0	2400
	30	40	40.1	8.0	11.9	0.3	20.0	1.0	2500
比較例	9	85	10.0	2.0	3.0	1.0	20.0	1.0	2000
	10	40	40.1	8.0	11.9	2.0	20.0	1.0	2200
	11	40	46.4	1.4	12.2	0.3	3.0	1.0	2000
	12	40	34.5	13.8	11.7	0.5	40.0	1.0	1800
	13	40	30.9	6.2	22.9	0.03	20.0	0.4	2200
	14	40	43.7	8.7	7.6	0.3	20.0	1.7	2000
	15	40	40.1	8.0	11.9	0.03	20.0	1.0	1500
	16	40	47.7	0	12.3	-	-	1.0	2000

【0073】

\* \* 【表9】

		ハニカム構造体のセル壁特性				微粒子捕集性能		ハニカム構造体の強度 (MPa)
		セル壁の気孔率 (%)	セル壁表面の開気孔径 ( $\mu\text{m}$ )	セル壁の平均気孔径 ( $\mu\text{m}$ )	セル壁の表面粗さ $R_z$ ( $\mu\text{m}$ )	初期圧力損失 (mmHg)	カーボン堆積量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	
実施例	20	58.2	36.5	20.5	54.4	17.2	34.4	3.9
	21	52.1	28.3	13.8	39.1	21.4	31.5	10.1
	22	40.0	20.1	8.1	30.8	41.1	25.8	16.1
	23	52.1	28.1	13.8	45.1	21.4	31.2	10.4
	24	50.3	21.3	16.2	31.9	19.3	29.5	11.3
	25	53.2	28.7	15.4	75.4	21.2	33.3	8.3
	26	53.3	22.2	8.7	31.6	42.3	27.0	17.4
	27	51.5	24.8	12.2	30.0	31.1	28.2	13.3
	28	52.1	28.6	18.9	63.6	19.0	32.3	9.0
	29	52.3	32.2	16.2	60.0	17.2	33.7	8.1
	30	53.5	43.3	34.1	108.2	6.4	44.5	2.0
比較例	9	38.2	15.2	2.1	20.4	65.0	11.5	18.8
	10	52.1	14.1	15.5	21.6	39.0	12.1	8.3
	11	50.0	11.5	13.2	12.6	31.7	6.2	15.8
	12	-	-	-	-	-	-	-
	13	54.2	2.6	6.1	15.6	97.1	3.7	1.3
	14	-	-	-	-	-	-	-
	15	52.1	1.6	3.5	14.9	150.7	3.3	4.9
	16	49.6	5.4	15.3	18.3	36.1	6.8	15.0

(注：比較例12及び比較例14では焼結割れを起こした。)

【0074】表8～表9から明らかなように、窒化珪素 用いることによって、通電加熱焼結を行わなくても外部  
 粉末の一部を適切量の酸化珪素粉末に置換した混合物を 50 加熱焼結をすることによって、セル壁表面における開気

孔径が $20\mu\text{m}$ 以上である、可燃性微粒子の捕集性能に優れた炭化珪素質DPFを製造することができる。

【0075】本明細書に記載の各特性は以下に従って測定されたものである。

(1) セル壁の気孔率：アルキメデス法により測定した。

(2) セル壁表面の開気孔径：セル壁表面を走査電子顕微鏡にて観察し、炭化珪素粒子とその間隙で形成された気孔部を画像解析により二直化処理し、気孔が円形であると仮定した条件で寸法解析し、それぞれの直径を平均化した値を測定し、セル壁表面の開気孔径とした。

(3) セル壁の平均気孔径：水銀圧入法により気孔径分布を測定し、気孔が円筒形であると仮定して、全気孔容積を気孔比表面積で割算することにより求めた径の平均をセル壁の平均気孔径とした。

(4) セル壁の表面粗さ(Rz)：JIS B 0601に準じ、任意のハニカム貫通孔を選択し、この貫通孔の軸方向に長さ40mmにわたって表面粗さを測定し、それを基準長さ8mmの値に換算した。

(5) 微粒子捕集性能：ハニカム構造体からセル壁の一部(外径寸法 $20\text{mm}\times$ 厚み $0.4\text{mm}$ )を切り出し、2リットル/minの空気を通過させ初期の圧力損失を測定した。また、固形分濃度5%のカーボンスラリーをセル壁に塗布し、乾燥後、2リットル/minの空気を通過させ圧力損失が200mmHgに到達するまでのカーボン堆積量を測定した。

(6) ハニカム構造体の強度：ハニカム構造体を外径寸法 $10\text{mm}\times$ 長さ10mmに切断し、クロスヘッド速度 $0.5\text{mm}/\text{min}$ で押出方向(ハニカム貫通孔の軸方向)における圧縮強度を測定した。

(7) ハニカム構造体の比抵抗：ハニカム構造体を外径寸法 $10\text{mm}\times$ 長さ50mmに切断し、銀電極を形成し4端子法で測定した。

(8) ハニカム構造体の組成：X線回折を行い、そのピーク強度から定性的な組成分析を行った。

(9) ハニカム形状成形体の抵抗：押出方向の両端に銀ペーストを焼付け、0.1A定電流における室温電圧をデジタルマルチメーターにより測定した。

【0076】

【発明の効果】

(i) 本発明のハニカム構造体は、セル壁の表面粗さを $30\mu\text{m}$ 以上に粗くしたものであるので可燃性微粒子の捕集面積が大きくなる。

(ii) 本発明のハニカム構造体は、セル壁の表面粗さを $30\mu\text{m}$ 以上、セル壁表面における開気孔径を $20\mu\text{m}$ 以上としたものであるので可燃性微粒子の捕集効果が一段と優れ、目詰まりを起こすまでの時間を長くすることができる。

(iii) 本発明のDPFは、可燃性微粒子の捕集効果に優れたハニカム構造体で構成されているので、再生を頻繁に行う必要がなく、しかもコンパクト化が可能となる。

(iv) 本発明のDPFは、炭化珪素質セラミックスで構成されているので耐熱性に優れており、再生時における溶損割れやヒートサイクルによる熱応力割れが発生しにくい。

(v) 本発明のハニカム構造体の製造方法によれば、可燃性微粒子の捕集効果に優れたハニカム構造体を生産性良く製造することができる。

(vi) また、通電加熱とサイドヒーターによる外部加熱を併用してハニカム形状成形体を焼結することによって、急速昇温加熱を行ってもより均質なハニカム構造体を製造することができる。

(vii) 本発明の加熱装置によれば、加熱条件の設定が容易で、被処理物を均一に加熱処理をすることのできる装置が提供される。

【図面の簡単な説明】

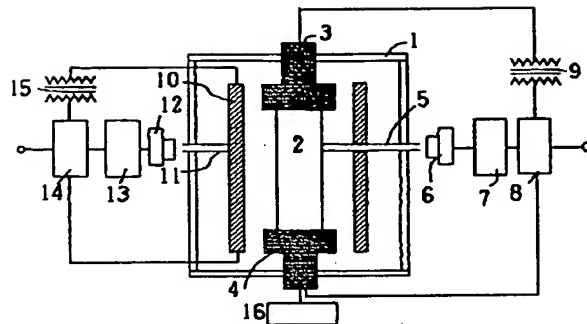
【図1】本発明の加熱装置の概略説明図である。

【符号の説明】

- 1 加熱処理室
- 2 被処理物
- 3 上部電極
- 4 下部電極
- 5 測温管
- 6 測温計
- 7 調節計
- 8 サイリスタ
- 9 トランス
- 10 サイドヒーター
- 11 測温管
- 12 測温計
- 13 調節計
- 14 サイリスタ
- 15 トランス
- 16 電極昇降装置



【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.*	識別記号	弁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/64			C 0 4 B 35/56	1 0 1 J
F 0 1 N 3/02	3 0 1			1 0 1 S
	3 4 1		35/58	1 0 2 L
			35/64	1 0 2 T
				E